UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

AUSWITTERUNGEN AN ZIEGELN UND ZIEGELMAUERWERK,

DEREN URSACHE UND VERHÜTUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

HANS GÜNTHER

AUS SANDE.

GÜSTROW.

DRUCK DER RATSBUCHDRUCKEREI.

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0235

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

AUSWITTERUNGEN AN ZIEGELN UND ZIEGELMAUERWERK,

DEREN URSACHE UND VERHÜTUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

HANS GÜNTHER

AUS SANDE.

GÜSTROW.

DRUCK DER RATSBUCHDRUCKEREI.

1896.

Referenten:

Herr Professor Dr. Michaelis und Herr Professor Dr. Geinitz.

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

I. Einleitung.

Wenn im Frühjahr scharfe Winde und Sonnenschein ein Ziegelmauerwerk auszutrocknen beginnen, zeigt sich häufig auf der Oberfläche desselben, sowohl auf den Ziegelsteinen als auf den Mörtelfugen, ein meist weissgefärbter Ausschlag. Dieser verschwindet gewöhnlich bei anhaltendem Regen, wird jedoch bei darauf eintretender Trockenheit wieder sichtbar. Dieselbe Erscheinung kann sich viele Jahre lang wiederholen, falls nicht das Mauerwerk vor weiterer Durchnässung geschützt ist. Diese Ausschläge oder Ausblühungen sind natürlich in der Bautechnik eine höchst unliebsame Erscheinung. Indem dieselben die Bausteine ganz oder teilweise bedecken, geht die schöne gleichmässige Farbenwirkung verloren, welche man besonders bei Verblendziegelbauten hervorzurufen beabsichtigt. Sie bewirken jedoch nicht nur eine Störung in der Färbung der Ziegelflächen, vielmehr ist ausserdem oft ein allmähliches Abblättern und Zerfallen der Backsteine auf einen zerstörenden Einfluss der Auswitterungen zurückzuführen.

Das Aussehen wie die Haltbarkeit eines Bauwerks werden also in hohem Masse nachteilig beeinflusst. Diese Momente bedingen die Bedeutung, welche Untersuchungen über das Wesen und die Ursachen jener Ausschläge beizumessen ist.

Die Litteratur über diesen Gegenstand ist reichhaltig. Sie geht einerseits von bautechnischer Seite aus, andrerseits ist dieselbe hervorgegangen aus Interessen der Fabrikanten keramischer Erzeugnisse. Erhebungen, welche der Verband deutscher Architekten- und Ingenieur-Vereine neuerdings über „Die Entstehung, die Verhinderung und die Beseitigung des weissen Aus-

schlages auf Ziegelmauerwerk“[1]) angestellt hat, zeugen von der Bedeutung, welche in bautechnischen Kreisen diesem Gegenstand beigelegt wird. Im Dienste der Keramik hat sich besonders H. Seger mit dem Studium der Auswitterungen beschäftigt.

Von Ausblühungen kommen zweierlei gänzlich von einander verschiedene Arten in Betracht, nämlich **pflanzliche** und **mineralische.** Die ersteren sind von weitaus geringerer Bedeutung und werden durch mikroskopisch kleine Algen hervorgerufen. Sie verleihen dem Mauerwerk eine grünliche oder gelbliche Färbung und treten ausschliesslich an hellgefärbten Steinflächen auf, während dunkle Stellen der Steine davon frei bleiben. Das Wachstum dieser Organismen scheint nach H. Seger[2]) weniger durch die Beschaffenheit des Materials als vielmehr durch die Farbe desselben bedingt zu sein; denn diese Algen treten nicht nur bei den gewöhnlichen gelben Steinen mit kalkhaltiger Masse, sondern auch an Chamottesteinen mit grosser Regelmässigkeit auf, wenn dieselben der Feuchtigkeit ausgesetzt und vor direktem Sonnenstrahl geschützt sind. Auch bei feuerfestem Material kommen sie auf dunkleren Partieen nicht vor.

Wichtiger sind die **mineralischen Ausblühungen,** von welchen im Folgenden ausschliesslich die Rede sein wird. Dieselben zeigen in der Regel eine weisse Färbung, ausnahmsweise kommen gelbe und grüne Nüancen vor. Letztere sind nach H. Seger[3]) auf einen Vanadingehalt zurückzuführen. Ihre sonstige äussere Beschaffenheit wird durch die Eigenschaften der sie bildenden Salze und durch lokale Verhältnisse bedingt. Leichtlösliche Salze kennzeichnen sich durch ihr wolliges oder mehliges Aussehen, während schwerer lösliche Bestandteile an einem oft glasurartigen Aeussern und an der Bildung von Streifen und Bändern zu erkennen sind. An der Unterseite von Brückengewölben und Kanälen, wo die direkte Einwirkung atmosphärischer Niederschläge ausgeschlossen ist, konnte ich tropfsteinartige Bildungen häufig beobachten. Während schwerlösliche Auswitterungen den Ziegelflächen dauernd anhaften, verschwinden diejenigen leichtlöslicher Salze, sobald sie

[1]) Mitteilungen des Verbandes deutscher Architekten- und Ingenieur-Vereine. Nr. 32, S. 158.

[2]) Notizblatt für Thonwarenindustrie 1872, Heft 4, S. 275.

[3]) Thonindustriezeitung 1890, S. 327.

dem Regen ausgesetzt sind, um bei darauf folgender Trockenheit wieder sichtbar zu werden.

Alle Arten von Auswitterungen sind nicht nur an künstlichen Steinen, den Ziegeln oder Backsteinen, zu beobachten, sondern sie bilden sich auch an natürlichen Bausteinen, wie zum Beispiel an Sandsteinquadern[1]). Hier soll hauptsächlich auf das Vorkommen von Ausblühungen an Ziegeln, dem für Norddeutschland wichtigsten Baumaterial, näher eingegangen werden. Die Auswitterungs-Erscheinung zeigt sich besonders häufig an den Kanten der Steine und bisweilen auf den ganzen Ziegelflächen verteilt.

Zur Bildung der Ausblühungen tragen verschiedene Salze bei. Am häufigsten kommen Sulfate vor. Von letzteren macht das Glaubersalz sehr säufig einen Hauptbestandteil der Auswitterungen aus, wie aus einer grossen Anzahl von Untersuchungen[2]) hervorgeht, welche in der Litteratur veröffentlicht sind. Von geringerer Bedeutung sind Karbonate, Chloride und Nitrate. Weniger der Verbreitung als des sonstigen Interesses wegen möge das Vorhandensein von Vanadium und Molybdänverbindungen in gelb und grünlich gefärbten Auswitterungen hier Erwähnung finden. In einem Verblendziegel wurden von H. Seger[3]) durch Auslaugen mit Wasser auf 1550 g 2,3995 g = 0,15% lösliche Bestandteile gefunden, welche ihrerseits 44,38% vanadinsaures Kali, 1,62 molybdänsaures Natron, ausserdem 27% Sulfate, 4,47% Kochsalz und 22,53% kieselsaure Salze und Wasser enthielten.

Die Ursache der an der Oberfläche von Ziegelmauerwerk auftretenden Auswitterungen kann sehr mannigfaltiger Art sein. Die ausblühenden Salze können entweder aus dem Mauerwerk selbst oder aus der Umgebung desselben stammen. Im ersteren Falle kommt der Ziegel einerseits und andrerseits der Mörtel als Quelle derselben in Betracht; während im Backstein lösliche Salze bereits vor dem Brennen enthalten oder bei letzterem Prozesse gebildet sein können, giebt der

---

[1]) Georg Buchner: Bayr. Industrie- u. Gewerbe-Blatt 1894, S. 245. — Koch: Centralblatt der Bauverwaltg. 1894, S. 27. — Moormann: Centralblatt d. Bauverwaltg. 1894, S. 46.

[2]) G. Christel: Archiv d. Pharm. 220, S. 40. — G. Feichtinger: Wagn. Jahresber. 1858, S. 276. — O. Helm: Thonindustrie-Ztg. 1894, S. 375 u. s. w.

[3]) Thonindustrie-Ztg. 1890, S. 327.

Mörtel im Mauerwerk seinen Gehalt an löslichen Bestandteilen, besonders Alkalien, an die Steine ab, die dann entweder in unveränderter Form als Auswitterung an die Oberfläche treten oder vorher mit Bestandteilen der Ziegel eine chemische Umsetzung erleiden. Von diesen Gesichtspunkten aus erhält man folgende Uebersicht:

A. Auswitterungen aus dem Mauerwerk.
   I. aus dem Ziegel:
      1. im Rohthon enthalten,
      2. während der Fabrikation durch Wasser zugeführt,
      3. während des Brennprocesses entstanden:
         a. aus den Aschenbestandteilen der Steinkohle,
         b. aus dem Schwefelkies der Steinkohle,
         c. aus dem Schwefelkies des Thones.
   II. aus dem Mörtel:
      1. Infiltration löslicher Bestandteile in die Ziegel,
      2. chemische Umsetzung der Alkalien des Mörtels mit dem Gypsgehalt der Steine.

B. Auswitterungen aus der Umgebung des Mauerwerks:
   1. Aufsaugen von Salpeter aus dem Boden,
   2. Aufnahme von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus der Luft und Umwandlung in Nitrate,
   3. Entstehung von Trona aus Kochsalz in der Nähe des Meeres.

An Hand dieser Uebersicht soll im Folgenden auf die verschiedenartigen Ursachen der Auswitterungen näher eingegangen werden.

Die meisten der zur Ziegelfabrikation benutzten Thone enthalten lösliche Salze. Das Vorhandensein derselben kann besonders an dunkel gefärbten Thonstücken bereits äusserlich beobachtet werden, indem sich auf der Oberfläche derselben beim Austrocknen oft deutlich weisse Ausblühungen zeigen. Mertius[1]) zeigte, dass mit destilliertem Wasser befeuchtete Thonproben nach Verdunsten des letzteren ebenfalls mit Ausblühungen behaftet waren. Unter den diese Erscheinung hervorrufenden Salzen spielen die Sulfate eine bedeutende

[1]) Notizblatt f. Thonwarenindustrie 1876, S. 249.

Rolle, wie unter anderem aus einigen von H. Seger[1]) ausgeführten Analysen hervorgeht. Es enthielt ein mit Ausblühungen behafteter Thon der Siegersdorfer Werke in Wasser lösliche Bestandteile, welche folgendermassen zusammengesetzt waren:

Schwefels.	Kalk	27,84%	Schwefels.	Thonerd.	1,39%
„	Magnes.	33,30 „	„	Alkalien	8,82 „
„	Eisenox.	15,55 „	„	org. Substz.	5,41 „

Wasser u. nicht best. Stoffe 5,67%.

Leider wird von Seger nicht angegeben, den wie vielten Teil des betreffenden Thones diese Salze ausmachen; hingegen führt er den Schwefelsäuregehalt der aus diesem Thon angefertigten rohen Ziegel an. Letztere enthielten an der Oberfläche 1,51 und im Innern 0,70% Schwefelsäure. Nimmt man den Schwefelsäuregehalt der löslichen Salze des Thones nach obiger Analyse zu 55% an, so entspräche dies einem Gehalt an löslichen, die Auswitterung verursachenden Stoffen an der äusseren Schicht von 2,75 und im Innern von 1,27%. Lösliche Salze können dem Thon auch mit dem Wasser zugeführt werden, welches dazu dient, demselben die für die weitere Verarbeitung zu Ziegeln notwendige Geschmeidigkeit zu verleihen. Um die Frage zu prüfen, ob hierdurch Auswitterungen entstehen können, stellte ich fest, dass ein sehr fetter, grubenfeuchter Thon auf 1000 kg etwa 60 kg Wasser erfordert. Angenommen, dieses Wasser enthielte in 10000 Teilen die aussergewöhnlich grosse Menge von 20 Teilen gelöster Salze, so würden hiervon in 1000 kg Thon 0,12 kg oder in 100 Teile Thon 0,012 Teile eintreten. Letztere Menge ist jedoch äusserst gering und kann nicht wesentlich die Bildung von Auswitterungen beeinflussen.

Lösliche Bestandteile, welche der Thon ursprünglich enthalten oder bei der Verarbeitung aufgenommen hat, werden bereits an ungebrannten Ziegeln erkennbar, indem beim Austrocknen mehr oder weniger starke Ausscheidungen auf der Oberfläche derselben erscheinen. Die Deutlichkeit, mit welcher letztere auftreten, hängt ausser von der Menge der vorhandenen löslichen Salze ab von dem durch Trocknen auszutreibenden Wassergehalt, von der Art des Trocknens und von der Oberflächenbeschaffenheit der Ziegel. Der Wassergehalt eines frisch hergestellten Backsteines ist um so grösser, je

[1]) Töpfer- u. Ziegler-Zeitg. 1876, S. 249.

fetter der zur Fabrikation dienende Thon ist. Aus fettem Tertiärthon und Quarzsand hergestellte Maschinenziegel hatten nach vollständigem Austrocknen an der Luft im Mittel 20% Wasser verloren. Lufttrockener Thon ist jedoch nie wasserfrei; im vorliegenden Falle enthielten die Steine noch 5%, sodass sich der Gesammtgehalt an hygroskopischem Wasser auf 25% beläuft. In der Technik lässt man nur einen Teil des Wassers, vielleicht die Hälfte, durch natürliches Trocknen an der Luft verdunsten, während der Rest im Brennofen durch künstliche Wärme, durch das sogenannte Schmauchen ausgetrieben wird. Bei diesen Prozessen treten mit der Feuchtigkeit die darin gelösten Bestandteile an die Aussenseiten der Steine, wo sie nach Verschwinden des Wassers als weisse Ausscheidungen haften bleiben. Man kann beobachten, dass Salzausscheidungen um so stärker auftreten, je langsamer das Trocknen vor sich geht. In erhöhtem Masse wird dieselbe Erscheinung oft durch den Schmauchprozess hervorgerufen, wenn in Folge unrichtiger Leitung desselben dem aus den heisseren Teilen des Ofeninhaltes ausgetriebenen Wasserdampf Gelegenheit gegeben wird, sich auf den noch kalten Steinen niederzuschlagen. Das Wasser dringt in die Thonmasse ein, wird aber beim Fortschreiten des Brandes wieder verdampft, sodass die Steine förmlich ausgelaugt werden. Diese sind dann nach dem Brennen nicht nur mit einer verfärbenden Schicht vollständig bedeckt, sondern meist auch rissig und unbrauchbar geworden; die Ziegel sind verschmaucht, wie man in der Technik sagt. Eigentümlicherweise zeigen sich Salzablagerungen weit mehr an den geglätteten als an den rauhen Flächen der Ziegel. Diese Erscheinung suchen Neumann[1]) und Seger[2]) damit zu erklären, dass an den glatten gedichteten Flächen die Feuchtigkeit gezwungen wird, vollständig an die Oberfläche zu treten, sodass nach Verdunsten des Wassers die gelöst gewesenen Substanzen hier als sichtbare Ablagerungen zurückbleiben, während rauhe Flächen eine teilweise Verdunstung des Wassers im Innern der Steine zulassen. Die beim natürlichen Trocknen wie beim Schmauchen an den Aussenseiten der Steine ausge-

[1]) R. Neumann: Zeitschrift für Bauwesen 1878, S. 102.
[2]) Seger: Notizblatt f. Thonwarenind. 1872, Heft 4, S. 275. Seger: Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1876, S. 249.

schiedenen Salze treten nach dem Brennen, besonders auf roten Steinen, noch deutlicher hervor. Sie sind dann aber meistens durch Wasser nicht mehr zu entfernen, woraus hervorgeht, dass dem Brennprozess eine zersetzende Einwirkung auf die vorher löslichen Bestandteile zugeschrieben werden muss. Letztere sind daher ihrer Unlöslichkeit wegen am gebrannten Ziegel lediglich als Verfärbungen zu betrachten und können nach Vermauerung der Backsteine zur Bildung von Auswitterungen nicht wesentlich mehr beitragen. Aus später anzuführenden Versuchen wird hervorgehen, in wie weit verschiedene im Rohthon vorhandene lösliche Salze durch das Brennen verändert werden.

Als hauptsächlichste Quelle für die Bildung von löslichen, Ausblühungen verursachenden Salzen wird allgemein die Feuerluft beim Brennen mit Steinkohle angesehen. Seitdem letzteres Brennmaterial die teuere Holzfeuerung in der Thonwarenindustrie verdrängt hat, ist eine grosse Anzahl von Abhandlungen in der Litteratur erschienen, welche die schädliche Wirkung des Steinkohlenbrandes hervorheben. Nach H. Seger[1]) werden schwefelsaure und Chlor-Alkalien aus der Steinkohlenasche verflüchtigt, die sich mit der Feuchtigkeit auf den kälteren Teilen des Ofeninhaltes niederschlagen.

Hauptsächlich wird dem schädlichen Einfluss des Schwefelkiesgehaltes der Steinkohlen eine grosse Bedeutung beigelegt. Mit diesem Gegenstand beschäftigte sich besonders H. Seger[2]). Ferner mögen hier genannt werden: G. Feichtinger[3]), Seeberger[4]), J. Aron[5]), R. Biedermann u. S. Gabriel[6]), H. Dueberg[7]), R. Neumann[8]) und C. Böttinger[9]). Die Ansichten sämmtlicher Autoren gehen dahin, dass der in allen Kohlen enthaltene Schwefelkies beim Brennen Schwefelsäure liefert, indem die anfänglich entstandene Schwefligsäure sich im Ofen-

[1]) Notizblatt für Thonwarenind. 1872, Heft 4, S. 275.
[2]) Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1876, S. 249. — Thonindustr.-Ztg. 1890, S. 327. — Thonindustr.-Ztg. 1884, S. 143.
[3]) Feichtinger: Wagn. Jahresber. 1858, S. 276.
[4]) Seeberger: Polyt. Centralbl. 1865, S. 1019.
[5]) J. Aron: Deutsch. Industr.-Ztg. 1873, S. 314.
[6]) R. Biedermann u. S. Gabriel: Töpfer- u. Ziegler-Ztg., 1877, Nr. 28, S. 220.
[7]) H. Dueberg: Töpfer- u. Ziegler-Ztg., 1877, Nr. 28. S. 220.
[8]) R. Neumann: Zeitschrift f. Bauwesen 1878, S. 102.
[9]) C. Böttinger: Chemik.-Ztg. 1894, S. 135.

raum zu Schwefelsäure oxydiert, welche dann unter Bildung von Sulfaten auf das Ziegel-Material einwirkt. Naturgemäss sind kalkreiche Ziegel dieser Einwirkung besonders ausgesetzt, was H. Seger durch einen Versuch bestätigt hat. Ein kalkhaltiger Thon von Birkenwärder hatte beim Erhitzen in einem Gemisch von Schwefligsäure und Luft auf Dunkelrotglut 13,6% Schwefelsäure aufgenommen. Steine, welche aus derartigem Material hergestellt sind, brennen sich im allgemeinen weiss oder gelb. Hat jedoch eine Schwefelsäure-Aufnahme aus der Verbrennungsluft stattgefunden, so erscheint auf den hiervon betroffenen Ziegelflächen eine intensiv rote Färbung. H. Seger untersuchte einen mit dieser Erscheinung behafteten Stein und fand in der roten Oberflächen-Schicht 19,58% Schwefelsäure, während der innere gelb gefärbte Teil nur 0,74% enthielt. Nach R. Neumann erscheint diese Rotfärbung nur dort, wo die Flamme mit den Steinen in direkte Berührung tritt. Für die eigentümliche mit der Sulfatbildung verbundene Farbenerscheinung führen H. Seger sowie R. Biedermann u. S. Gabriel folgende Erklärung an. Ein grosser Kalkgehalt im Thon bewirkt beim Brennen eine Gelb- oder Weissfärbung der Ziegel, auch wenn reichlich Eisen vorhanden ist, indem wahrscheinlich das letztere mit dem Kalk und der Kieselsäure des Thones in eine farblose Silikatbildung eintritt. Wird jedoch der Kalk durch die Schwefelsäure der Ofenatmosphäre in Gyps verwandelt, so wird die Silikatbildung gehindert, und die rotfärbende Wirkung des Eisens kann zur Geltung kommen. H. Biedermann teilt mit, dass beim Ueberleiten von feuchter Luft und Schwefligsäure über glühenden Kalk Gyps in reichlicher Menge gebildet wird. Nach Birnbaum und Wittich[1]) wird trockene SO_2 von CaO bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbiert, über 400° etwa bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nimmt der Kalk aber lebhaft SO_2 auf, indem basisches Sulfit, $Ca_6S_5O_{16}$ = $(6CaO+5SO_2)$ entsteht. Bei 500° wird das SO_2 Gas noch lebhafter aufgenommen. Das Produkt zerfällt aber dabei in Sulfat und Schwefelmetall. Ueber den Zeitpunkt, bei welchem im Ziegelofen die Bildung von Sulfaten aus dem Schwefligsäuregehalt der Verbrennungsgase vor sich gehen soll, sind

[1]) Michaelis, Anorganische Chemie Bd. 3, 565.

die Ansichten geteilt. Grösstenteils wird das Vorhandensein von Feuchtigkeit in den Ziegeln als Bedingung vorausgesetzt, ohne welche jene Sulfatbildung nicht eintreten kann; dieselbe würde also auf den Schmauchprozess beschränkt sein. Nach anderer Anschauung geht die Einwirkung der Schwefligsäure während des eigentlichen Brennprozesses vor sich, wo natürlich jegliche Feuchtigkeit bereits ausgetrieben ist. H. Seger führt in seiner Abhandlung „Ueber Farben und Verfärbungen an Ziegelthonen" aus, dass unter günstigen Verhältnissen die aus dem Brennmaterial entstandene Schwefligsäure hauptsächlich, vielleicht ausschliesslich, während des Schmauchprozesses, wenn hier Gelegenheit gegeben wird, dass sich Wasserdämpfe auf den Steinflächen kondensieren, unter dem gleichzeitigen Einfluss des Kalkes, der Thonmasse und des überschüssigen Sauerstoffs der Feuergase sich zu Schwefelsäure oxydiert. Auch nach Seeberger tritt eine Schwefelsäurebildung nur während des Schmauchens ein. Versuche, welche im Anschluss an die Ausführungen Seebergers erwähnt werden, sollen letzteres beweisen. Diese bestanden darin, dass von 2 Thonproben die eine auf Holzkohlenfeuer getrocknet und gebrannt und die andre auf dem Feuer einer schwefelkieshaltigen Braunkohle ebenso behandelt wurde. Letztere enthielt nach dem Brennen mehr lösliche Bestandteile als die erstere. Wurden nun aber zwei gleiche Proben zunächst auf Holzkohlenfeuer getrocknet und dann die eine in diesem, die andre in Braunkohlenfeuer gebrannt, so zeigte sich keine Verschiedenheit in der Menge der löslichen Bestandteile. Hieraus folgert Seeberger, dass nur feuchte Ziegel dem schädlichen Einfluss der Schwefligsäure ausgesetzt sind und zwar um so mehr, je mehr Wasser sie beim Beginn des Schmauchprozesses enthielten. Schwefelhaltiges Brennmaterial würde somit ohne Nachteil Verwendung finden können, falls nur mit schwefelfreiem Holz oder Torf vorgeschmaucht würde. Diesem gegenüber stehen die Aussagen von H. Dueberg. Nach ihm geschieht die Oxydation der Schwefligsäure zu Schwefelsäure in der Glühhitze des eigentlichen Brennprozesses, falls der Ofen mit einem Luftüberschuss, also mit oxydierendem Feuer brennt. Bei reducierender Ofenatmosphäre kann naturgemäss keine Bildung von Schwefelsäure stattfinden. Tritt ein derartiger Zustand im Ofen ein, so

wird nicht nur die schädliche Wirkung der Schwefligsäure verhindert, sondern es werden auch bei genügend hoher Temperatur bereits im Ziegel vorhandene Sulfate zersetzt. Letzteres zeigt ein von Seger ausgeführter Versuch. Eine Thonprobe, welche 14,11% Schwefelsäure enthielt, hatte, nach $^1/_2$stündigem Glühen im Leuchtgasstrom nur noch 2,31% aufzuweisen. Diesem Umstande werden die günstigeren Brennresultate der alten periodischen Oefen im Vergleich zu denjenigen der jetzt fast ausschliesslich verwendeten kontinuierlichen Oefen zugeschrieben; denn durch die Art der Befeuerung wird bei ersteren häufiges Eintreten von Luftmangel bedingt, während bei letzteren fast immer mit Sauerstoff-Ueberschuss gebrannt wird.

In ganz andrer Weise als der Schwefelkies der Steinkohlen wird ein Gehalt an solchem **im Thon** beim Brennen zur Wirkung kommen. Während die von ersterem herrührende Schwefligsäure sich nur an der Oberfläche der Ziegel verteilen kann, wird letzterer direkt auf die Bestandteile des Thones einwirken und auch im Innern der Backsteine die Bildung von Sulfaten hervorrufen. Dieser Umstand ist bisher nicht genügend berücksichtigt worden. Der Ziegelthon enthält Schwefelkies häufig in so beträchtlicher Menge, dass nach meiner Ansicht hierin in weit höherem Masse die Ursache der am Ziegelmauerwerk auftretenden Auswitterungen zu suchen ist, als im Schwefelkies des Brennmaterials. Durch besondere Versuche, welche später beschrieben werden, soll diese Ansicht noch weiter begründet werden.

Freier Schwefel übt denselben Einfluss auf kalkhaltigen Thon aus wie Schwefelkies. Folgender Versuch[1]) zeigt dies. Eine Thonprobe wurde mit Schwefel gemischt und ergab nach dem Brennen 7,25% lösliche Bestandteile, während eine gebrannte Probe desselben Thones ohne Schwefelzusatz nur 2,1% enthielt. C. Böttinger nimmt in einem Darmstädter Thon das Vorhandensein von freiem Schwefel an, weil eine Schmelze desselben mit kohlensaurem Natron-Kali beim Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelte, während dies beim Ansäuern des rohen Thones nicht geschah. Diese Reaktionen scheinen mir jedoch nicht massgebend für die Anwesenheit von freiem Schwefel zu sein, da

[1]) Deutsche illustr. Gewerbe-Ztg. 1865, Nr. 15.

auch Schwefelkies von Salzsäure nicht angegriffen, und somit kein Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Immerhin ist das Vorkommen von freiem Schwefel im Thon nicht ausgeschlossen, da derselbe bei der Oxydation von Schwefelkies entstehen kann.

In vielen Fällen werden Ausschläge an einem Mauerwerk beobachtet, obgleich die verwendeten Backsteine an sich durchaus keine Neigung zum Auswittern zeigten. In solchen Fällen ist die Ursache ohne Zweifel im **Mörtel** zu suchen. Derartige Ausblühungen treten häufig an frischem Mauerwerk, besonders an den den Mörtelfugen benachbarten Ziegelkanten auf und bestehen grösstenteils aus kohlensaurem Kalk, wie von O. Helm[1]) festgestellt wurde. Mit einem Ueberschuss von Wasser, welches zum Anmachen des Mörtels diente, kann Aetzkalk an die Oberfläche der Steine treten, wo derselbe durch Kohlensäureaufnahme unlöslich wird und somit einen dauernden, den atmosphärischen Niederschlägen widerstehenden Ueberzug bildet.

Der weitaus grösste Teil der an Ziegelmauerwerk beobachteten Ausschläge enthält schwefelsaure Salze, besonders Glaubersalz, als wesentlichen Bestandteil. Nach J. Aron treten Ausblühungen dieser Salze, wenn auch in verschiedener Intensität, sehr häufig am Mauerwerk auf, obgleich schwefelsaure Alkalien fertig gebildet in der Regel weder in den Ziegeln noch in dem zur Vermauerung dienenden Kalk ursprünglich enthalten sind. Schon früher hatten sich Feichtinger und Kuhlmann[2]) mit diesem Gegenstand beschäftigt und erkannt, dass als Entstehungsursache des Glaubersalzgehaltes verschiedener ihnen zur Untersuchung vorliegender Ausblühungen eine chemische Umsetzung zwischen gewissen Bestandteilen des Mörtels einerseits und der Backsteine andrerseits anzusehen sei. Von genannten Chemikern wurde nachgewiesen, dass der Mauerkalk häufig kohlensaure und Aetz-Alkalien enthält. Diese finden sich in noch grösserer Menge im Cement, besonders dem Trass, vor. Wenn demnach das Alkali besonders dem Mörtel zuzuschreiben ist, so findet der zweite Bestandteil des Glaubersalzes, die Schwefelsäure, sich recht häufig in den Backsteinen an Kalk gebunden als Gyps vor, wie

[1]) Thonind.-Ztg. 1894, S. 357.
[2]) Wagn. Jahresber. 1863, S. 430.

bereits vorher gezeigt wurde. Der schwefelsaure Kalk tritt seiner Schwerlöslichkeit wegen in nur unbedeutendem Masse als Auswitterung auf. Im Mauerwerk tritt jedoch eine Wechselwirkung ein. Die aus dem Mörtel in die Ziegel eintretenden Alkalien zersetzen den Gyps unter Bildung von Alkali-Sulfat, welches letztere dann mit der Feuchtigkeit an die Aussenfläche des Mauerwerks geführt und hier als Auswitterung bemerkbar wird.

Ausscheidungen von schwefelsaurem Natrum treten auch an Sandsteinquadern auf. Nach Koch[1]) sollen dieselben ebenfalls durch chemische Wechselwirkung zwischen alkalischen Bestandteilen des Mörtels und einem Gypsgehalt des Sandsteines entstanden sein. Von Moormann[2]) wird die Behauptung aufgestellt, dass aus dem Cement stammende Salzausscheidungen ausschliesslich an Hausteinen und nicht an Backsteinen vorkämen, was dadurch erklärt würde, dass durch Bildung einer undurchlässigen Schicht von kieselsaurem Kalk an der Berührungsfläche der Ziegel mit dem Cement das Durchdringen von Salzlösung unmöglich gemacht würde. Diese Ansicht widerspricht jedoch den obigen Ausführungen.

In den bis jetzt betrachteten Fällen sind die Salze, welche zu Auswitterungen Anlass geben, im Mauerwerk selbst vorhanden. Es können jedoch auch aus der Umgebung desselben lösliche Bestandteile in dieses eintreten. Dies gilt besonders von salpetersauren Salzen. Die Nitrate, besonders häufig Kalk- und Natron-Salpeter, werden durch Porosität der Backsteine aus dem Boden emporgesogen. Sie treten besonders dort auf, wo infolge der Verwesung organischer Stoffe solche Salze reichlich gebildet werden, wie in der Nähe von Ställen und Dungstätten.

In einer interessanten Arbeit, welche O. Helm[3]) über die Bildung von salpetersauren Salzen im Ziegel veröffentlicht hat, wird gezeigt, dass der Ammoniakgehalt der Luft auch zur Entstehung von Salpeter-Ausschlägen beitragen kann. Verfasser entdeckte in derartigen Auswitterungen jene, Nitromonas genannten

[1]) Centralblatt d. Bauverwaltg. 1894, S. 27.
[2]) Centralblatt der Bauverwaltg. 1894, S. 46.
[3]) Thonindustrie-Ztg. 1894, S. 375 u. 391—93.
[4]) Die Chem. Industrie 1895, Nr. 3, S. 53.

Spaltpilze, welche die Fähigkeit besitzen, Ammoniak in Salpetersäure umzuwandeln.

Auch durch den Wind zerstäubtes Meerwasser kann Veranlassung sein, dass Salzüberzüge am Mauerwerk auftreten. Die Ursache massenhafter Salzablagerungen auf den Bausteinen des Campanile von San Giorgio Maggiore bei Venedig führen O. N. Witt und O. Ernst auf eine derartige Einwirkung des Meerwassers zurück. Diese Ausblühung ist in ihrer Zusammensetzung der in Afrika vorkommenden Troma sehr ähnlich. Da nun die Entstehung der letzteren einem allerdings wenig aufgeklärten Zersetzungsprozess des Kochsalzes zugeschrieben wird, nehmen Witt und Ernst an, dass auch erstere infolge einer Umwandlung des mit dem Meerwasser eingetretenen Kochsalzes entstanden ist. Immerhin scheint ein derartiges Vorkommen relativ selten zu sein.

Nachdem im Vorstehenden ein Ueberblick über die mannigfachen Entstehungsursachen von Salzauswitterungen gegeben ist, soll auch die Art des **schädlichen Einflusses** derselben berührt werden. Durch sorgfältige Auswahl gleichmässig gefärbter Ziegel sucht man bei Aufführung von Verblendziegelbauten eine schöne Farbenwirkung zu erzielen. Diese Absicht wird vereitelt, wenn später nach Vollendung des Baues die Farbe der Ziegelflächen durch das Auftreten von Ausblühungen ganz oder teilweise verdeckt wird. In dieser Hinsicht wirkt der kohlensaure Kalk besonders ungünstig, indem er seiner Unlöslichkeit wegen dem Mauerwerk dauernd anhaftet. Wenn diese äussere Störung auch höchst unangenehm empfunden wird, so kommt doch weit mehr noch die zerstörende Wirkung gerade der leichtlöslichen Alkalisalze in Betracht. Letztere Wirkung ist teils auf mechanische, teils auf chemische Vorgänge zurückzuführen. Ausblühungen leichtlöslicher Salze werden nicht etwa, wie man annehmen könnte, vom Regen in kurzer Zeit fortgespült; vielmehr werden sie vom Wasser gelöst und treten mit diesem in das Innere des Steines zurück. Bei darauf eintretender Trockenheit gelangen die gelösten Salze teils wieder an die Oberfläche, teils kristallisieren sie im Innern der Steine aus. Dieses beständige Hin- und Herwandern mit der dasselbe begleitenden Kristallisation wird nach J. Aron[1])

[1]) Deutsche Industrie-Ztg. 1873, S. 314.

den Ziegeln gefährlich. Was man in der Volkssprache Mauerfrass nennt, dürfte auf diese Kristallisationserscheinungen zurückzuführen sein. Eine derartig schädliche Wirkung ist besonders dem Glaubersalz seiner eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse wegen zuzuschreiben. Beispielsweise kann eine von der Sonne beschienene Ziegelfläche leicht auf 25° C. erwärmt werden. Ist bei dieser Temperatur die im Ziegel vorhandene Salzlösung gesättigt, so kommen auf 100 Teile Wasser 100 Teile Glaubersalz. Kühlt sich nun der Stein während der Nacht bis auf 18° C. ab, so müssen bei solcher garnicht übermässigen Temperaturerniedrigung 52 Teile Glaubersalz zur Kristallisation gelangen und zwar nicht nur an der Oberfläche der Steine, sondern auch im Innern derselben. Hierdurch wird eine Spannung hervorgerufen, welche bei weniger widerstandsfähigen Ziegeln zur vollständigen Zerstörung führen kann. Das Glaubersalz wirkt ferner durch chemische Zersetzung schädlich auf das Baumaterial ein. Die Verwitterung der Sandsteinquadern am Polytechnikum zu Charlottenburg wird von Koch[1]) dem Einfluss von schwefelsaurem Natrium zugeschrieben, welches sich aus dem Alkali-Gehalt des verwendeten Trassmörtels und dem Gyps des Sandsteines bildet. Das lösliche Sulfat zersetzt die Thonerde, das eigentliche Bindemittel des Sandsteines, und lockert somit dessen Gefüge. Einigen Aufschluss über diesen Zersetzungsvorgang geben mehrere veröffentlichte Analysen von Sandsteinproben, welche Bauwerken verschiedenen Alters entnommen wurden. Aus einem Vergleiche derselben geht hervor, dass der Sandstein um so mehr lösliche Kieselsäure enthält, je länger er als Baustein gedient hatte, während der Thonerdegehalt mit dem Alter abnimmt. Der im Sandstein vorhandene Thon wird wahrscheinlich durch Einwirkung von Alkalisulfat allmählich in schwefelsaure Thonerde und freie Kieselsäure übergeführt. Während diese als amorphe Kieselsäure im Sandstein zurückbleibt, wird jene mit dem eindringenden Wasser nach und nach fortgeschwemmt. In ähnlicher Weise wie beim Sandstein kann auch im Ziegel der Verwitterungsprozess durch vorhandene Sulfate verlaufen.

[1]) Centralblatt d. Bauverwaltg. 1894, S. 27.

II. Eigene experimentelle Untersuchungen.

Gewöhnliche rote Backsteine, welche auf einer Dampf-Ziegelei in Lohbrügge bei Bergedorf in der Nähe Hamburgs hergestellt werden, zeigen vor ihrer Verwendung zu Bauzwecken sehr selten Ausscheidungen von löslichen Salzen, obgleich sie während des Lagerns beständig den atmosphärischen Niederschlägen ausgesetzt sind. Geringe Ablagerungen, welche zuweilen auf der Oberfläche einzelner Ziegel als äusserst dünne Schicht beobachtet werden, bestehen aus schwefelsaurem Kalk. Auswitterungen treten jedoch mit grosser Regelmässigkeit und oft in bedeutender Stärke auf, sobald diese Steine vermauert worden sind. So wird eine Gartenmauer, zu welcher genannte Steine Verwendung fanden, regelmässig im Frühjahr bei eintretender Trockenheit von einer mehrere Millimeter starken weissgefärbten Auswitterungsschicht bedeckt. Diese Ausblühung ist von lockerer, mehliger Beschaffenheit und in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Eine qualitative Untersuchung ergab das Vorwiegen von Alkalisulfat. Ausserdem ist nur noch Gyps in geringer Menge vorhanden. Es wurde von dieser Auswitterung eine quantitative Analyse ausgeführt.

1. Unlösliches: 4,3695 g einer Durchschnittsprobe der bei 110° C getrockneten Substanz ergab nach Auskochen mit destilliertem Wasser 0,044 g = 1,01° Rückstand (als Ziegelstaub zu erkennen).
2. Schwefelsäure: Das vorher erhaltene Filtrat wurde auf 500 cbcm aufgefüllt. Hiervon wurden 50 cbcm mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt. Es wurde erhalten 0,616 g $BaSO_4$ = 48,39% SO_3.
3. Kalk: 100 cbcm derselben Lösung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat versetzt, nach 24 Stunden filtriert ergab nach starkem Glühen des Rückstandes 0,003 g = 0,35% CaO.
4. Alkalisulfat: Das Filtrat der vorhergehenden Bestimmung wurde eingedampft, mit wenig Schwefelsäure abgeraucht und geglüht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, filtriert, nochmals eingedampft und bis zu konstantem Gewicht geglüht. Es wurde erhalten 0,856 g Glührückstand = 97,94% Alkalisulfat.

Die wirkliche Zusammensetzung der Auswitterung lässt sich aus diesen Resultaten berechnen. Der Kalk muss an Schwefelsäure gebunden angenommen werden. Die jeweiligen Mengen von Natrium- und Kaliumsulfat wurden nach der Methode der indirekten Analyse fest-

gestellt. Hiernach ergiebt sich folgende Zusammensetzung des ausgewitterten Salzes:

Alkalisulfat	97,94%	27,60%	Na_2SO_4
		70,34%	K_2SO_4
Schwefelsaurer Kalk	0,85%		
Unlösliches	1,01%		
	99,80		

Leichtlösliche Sulfate der Alkalien bilden also den fast ausschliesslichen Bestandteil der Auswitterung.

Da die betreffenden Backsteine vor ihrer Verwendung gar keine oder nur sehr geringe Auswitterungserscheinungen aufweisen, könnte man annehmen, dass die erst am Mauerwerk regelmässig auftretenden Salzablagerungen ausschliesslich vom Mörtel herrühren. Diesem widerspricht jedoch die Thatsache, dass nur bestimmte Ziegelsorten, wie diejenigen von genannter Lohbrügger Ziegelei, von Auswitterungen befallen werden, während andere bei Anwendung gleichen Mörtelmateriales davon gänzlich frei bleiben. Es liegt somit auf der Hand, dass im vorliegenden Falle sowohl der Mörtel als auch die Backsteine an der Entstehung der Auswitterung beteiligt sein müssen.

Die auswitternden Sulfate sind augenscheinlich in der im einleitenden Teil angeführten Weise aus einer Wechselwirkung zwischen den Alkalien des Mörtels und einem Gypsgehalt der Ziegel hervorgegangen. Letzteren Bestandteil enthalten die Lohbrügger Steine in nicht unbedeutender Menge, wie aus folgenden Untersuchungen hervorgeht.

Ich bestimmte die Menge der in Wasser löslichen Bestandteile und der an diese gebundenen Schwefelsäure an zwei Lohbrügger Ziegeln, von denen der eine aus reinem fetten Thon, der andere aus 3 Teilen desselben Thones und 1 Teil reinem Quarzsand hergestellt war. Beide waren in einem sogenannten Bührer-Ofen gebrannt, welcher im Prinzip dem Hoffmann'schen Ringofen gleicht.

Von den Ziegeln wurden Durchschnittsproben fein pulverisiert und mit destilliertem Wasser längere Zeit gekocht. Der Schlamm wurde in einen Messcylinder gespült und auf 500 cbcm aufgefüllt. In einem Teil wurden durch Eindampfen und Trocknen bei 110° C. die gelösten Bestandteile bestimmt und in einer zweiten Portion die Schwefelsäuremenge festgestellt.

1. Ziegel aus reinem Thon:
3,332 g Substanz ergaben 0,029 g = 0,87% lösliche Bestandteile. Dieselben ergaben 0,0365 g $BaSO_4$ = 0,38% SO_3.

12,379 g Substanz, mit Salzsäure ausgekocht, ergaben 0,158 g $BaSO_4$ = 0,44% SO_3.

2. Ziegel aus $^3/_4$ Thon + $^1/_4$ Quarzsand:
3,311 g Substanz ergaben 0,0515 g = 0,78% lösliche Bestandteile. Dieselben ergaben 0,035 g $BaSO_4$ = 0,36% SO_3.

In den wässrigen Lösungen wurde ein beträchtlicher Kalkgehalt und nur Spuren von Thonerde nachgewiesen, sodass das Vorhandensein von Gyps in den Ziegeln feststeht.

Durch einen Gypsgehalt der Backsteine wird also das mehr oder weniger starke Auftreten von Auswitterungen am Mauerwerk in hohem Masse beeinflusst. Die Hauptaufgabe des nun folgenden Teiles meiner Arbeit wird es daher sein, durch Untersuchungen und Versuche festzustellen, auf welche Umstände das häufige und oft reichliche Vorhandensein dieses Sulfates im Ziegel zurückzuführen ist.

Ich benutzte als Material hauptsächlich einen Thon, welcher auf der Ziegelei in Lohbrügge zur Herstellung von Backsteinen dient, deren auswitternde Eigenschaften oben mitgeteilt sind. Dieser Thon besitzt im grubenfeuchten Zustande eine schwarze Farbe, welche beim Trocknen in Grau übergeht. Er ist frei von gröberen Beimengungen und zeigt eine äusserst fette Beschaffenheit. Das Thonlager bildet einen Teil des sogenannten Reinbecker Tertiärbeckens. Aus der beigefügten Skizze, welche ein ungefähres Profil des ersteren darstellt, ist die eigentümliche Lagerungsweise ersichtlich. Mehr oder weniger mächtige Schichten des fetten Tertiärthones wechseln mit Lagen von Schluff, Geschiebemergel und Diluvialsand. Die von Nordost nach Südwest streichenden Miocän-Schichten sind als Ausquetschungen zu betrachten, welche durch den Druck des Diluvialmergels hervorgerufen wurden. Nach Südost senkt sich der Geschiebemergel allmählig; er scheint dann den Untergrund des an das Thonlager anschliessenden ausgedehnten Elbthales zu bilden.

Ich führte zunächst eine eingehende Untersuchung des fetten Lohbrügger Thones aus. Dieselbe zerfiel in eine chemische und eine mechanische Analyse. Durch erstere wurden einerseits die Einzelbestandteile bestimmt, andrerseits die sogenannte rationelle Zusammensetzung festgestellt. Als mechanische Analyse ist die Trennung der Thonbestandteile nach ihrer Korngrösse mit Hülfe

des Schlämmprozesses zu betrachten. Durch Versuche im Deville-Ofen wurde ausserdem die Feuerbeständigkeit des Thones ermittelt.

A. Chemische Analyse.

Eine Durchschnittsprobe des lufttrockenen Thones wurde fein pulverisiert, durchgebeutelt und in einer gut schliessenden Flasche für die einzelnen nun folgenden Bestimmungen aufbewahrt.

a. Bestimmung der Einzelbestandteile:

Nachdem diese qualitativ festgestellt waren, wurde zur quantitativen Analyse geschritten.

1. Hygroskopisches Wasser:
   1 g Thon bei 110° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet, ergab einen Gewichtsverlust von 0,049 g = 4,9% Wasser.
2. Kieselsäure:
   1 g Thon wurde durch Schmelzen mit der 5fachen Menge eines Gemisches von kohlensaurem Natrium und Kalium im Platintiegel aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, darauf zur Trockene verdampft und zum Unlöslichmachen der Kieselsäure auf 120° C. erhitzt. Diese Masse wurde jetzt mit konz. Salzsäure erwärmt, mit Wasser verdünnt und die Kieselsäure abfiltriert, getrocknet und geglüht. Es ergaben sich 0,469 g 46,9% Kieselsäure.
3. Eisenoxyd:
   Das Filtrat von der Kieselsäure wurde auf 500 cbcm aufgefüllt. 75 cbcm hiervon wurden zur Vertreibung der Salzsäure eingedampft, im Kölbchen mit Bunsen-Ventil zur Reduktion des Eisenoxydes mit Schwefelsäure und Zink behandelt und mit Permanganatlösung von bekanntem Gehalt das Eisen titriert. 1 cbcm letzterer Lösung entsprach 0,00308 g Fe. Verbraucht wurden 1,5 cbcm, sodass die angewandten 75 cbcm des Filtrates 0,00462 g Fe und 500 cbcm resp. 1 g Thon 0,031 g Fe oder 4,5% Eisenoxyd enthielten.
4. Thonerde:
   Weitere 200 cbcm des Filtrates der Kieselsäurebestimmung wurden zur Oxydation von Eisen mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure gekocht, darauf mit Ammoniak versetzt, ein Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen vertrieben und die gefällte Thonerde mit dem ausgefallenen Eisenoxyd zusammen bestimmt. Es ergaben sich 0,094 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Mithin enthalten 500 cbcm des Filtrates resp. 1 g Thon 0,235 g 23,50% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Wird von letzterem Resultat die vorherbestimmte Eisenoxydmenge von 4,5% abgezogen, so ergiebt sich 19,00% Thonerde.
5. Aetzkalk:
   Das Filtrat der vorhergehenden Bestimmung wurde mit Ammoniak und Ammoniumoxalat versetzt. Der abgeschiedene Kalk wurde nach 24 Stunden abfiltriert und bis zu konstantem Gewicht geglüht. Es ergaben sich 0,030 g = 7,50% Aetzkalk.
6. Aetzalkali:
   2 g Thon wurden mit Flusssäure und Schwefelsäure wiederholt abgeraucht, um noch nicht verwitterte Gesteinsreste zu

zersetzen und die Kieselsäure zu vertreiben. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, Thonerde, Eisen und Kalk mit Schaffgot'scher Lösung gefällt und im Filtrat nach Verdampfen und Glühen die Alkalien als Sulfate bestimmt. Erhalten wurden 0,121 g Alkalisulfat = 2,98% Aetz-Alkali.

7. Schwefelsäure:
10 g Thon wurden mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht und auf 500 cbcm aufgefüllt. 300 cbcm der geklärten Flüssigkeit ergaben mit Chlorbarium 0,020 g $BaSO_4$ = 0,11% SO_3.

8. Schwefelkies:
10 g Thon wurden mit konzentrierter Salzsäure versetzt und unter allmählichem Zusatz von Kaliumchlorat digeriert. Nach 24stündigem Stehenlassen wurde erwärmt und auf 500 cbcm aufgefüllt. 300 cbcm der geklärten Lösung ergaben mit Chlorbarium 0,098 g $BaSO_4$ = 0,56% SO_3.
Nach Abzug der vorher gefundenen Schwefelsäuremenge von 0,11% ergiebt sich als Rest 0,45% SO_3, welcher 0,34% Schwefelkies entspricht.
Die an Schwefel gebundene Eisenmenge ist von dem vorher gefundenen Gesammteisengehalt abzuziehen. 0,34% FeS_2 entsprechen 0,23% Fe_2O_3, sodass im Thon enthalten sind: 4,27% Fe_2O_3.

9. Glühverlust:
2,775 g Thon bis zu konstantem Gewicht heftig geglüht ergaben 0,517 g Verlust = 18,63%. Wird hiervon das vorher bestimmte hygroskopische Wasser abgezogen, so bleibt als Rest 13,73% für chemisch gebundenes Wasser, Kohlensäure und organische Substanz.

Die Einzelbestandteile des Thones sind also folgende:

Kieselsäure	46,90 %
Thonerde	19,00 „
Eisenoxyd	4,27 „
Aetzkalk	7,50 „
Aetzalkalien	2,98 „
Schwefelkies	0,34 „
Schwefelsäure	0,11 „
Hygroskop. Wasser	4,90 „
Chem. geb. Wasser, Kohlens. und org. Substanz	13,73 „
	99,73 %

b. Rationelle Analyse.

Da der Ziegelthon niemals eine homogene Masse einer bestimmten chemischen Verbindung darstellt, sondern vielmehr von ganz verschiedenen Substanzen mechanisch zusammengesetzt wird, giebt die vorher durchgeführte Bestimmung der Einzelbestandteile keinen Aufschluss über die innere Konstitution desselben. Eine bessere Er-

kennung der letzteren ermöglicht die von H. Seger vervollkommnete Methode der sogenannten rationellen Analyse. Sie beruht im Wesentlichen auf einer Trennung der Thonsubstanz von beigemengtem Quarzsand und andren unzersetzten Mineraltrümmern, welche durch Behandeln mit Schwefelsäure erreicht wird.

Durch Schwefelsäure unzersetzbare Bestandteile:

2 g Thon wurden mit konzentrierter Schwefelsäure wiederholt abgeraucht und darauf abwechselnd mit Salzsäure und Natronlauge hintereinander mehrere Male gekocht. Die Lösung wurde jedesmal durch dasselbe Filter dekantiert. Zuletzt wurde der Rückstand auf das Filter gebracht und nach dem Glühen bestimmt. Dieser Rückstand stellt den Gehalt des Thones an Quarz und Gesteinstrümmern dar und betrug 0,286 g = 14,30 %.

Zur Feststellung der Zusammensetzung dieses Rückstandes wurde derselbe mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, um die Kieselsäure zu vertreiben. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure wurde in Salzsäure gelöst, der letzte Rest der Schwefelsäure durch Chlorbarium entfernt und im Filtrate die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Es ergaben sich 0,021 g = 1,05 % Al_2O_3.

Im Filtrate, welches keinen Kalk enthielt, wurde nach Abscheidung des Barytes durch Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen der Alkali-Gehalt bestimmt. Es ergaben sich 0,030 g Alkali-Sulfat = 0,74 % Aetz-Alkalien. Die gefundenen Thonerde- und Alkalimengen sind als Bestandteile der im Thon vorhandenen Mineraltrümmer anzusehen. Da nun letztere im Wesentlichen aus Feldspath bestehen, so lässt sich der Gehalt an solchem nach den Angaben Segers annähernd berechnen, indem die Thonerde und Alkalien unter Hinzufügung der 3,51 fachen Menge Kieselsäure Feldspath und zwar Orthoklas repräsentieren.

$$(1{,}05 + 0{,}74) \times 3{,}51 = 6{,}28\,\%\ SiO_2 \text{ im Feldspath.}$$
$$1{,}79 + 6{,}28 = 8{,}07\,\% \text{ Feldspath.}$$

Zieht man die so berechnete Feldspathmenge von der Gesammtmenge der durch Schwefelsäure nicht zersetzbaren Bestandteile ab, so erhält man den Gehalt des Thones an Quarzsand:

$$14{,}30 - 8{,}07 = 6{,}23\,\% \text{ Quarzsand.}$$

Vereinigt man nun die Resultate der chemischen Elementaranalyse mit denjenigen der rationellen Analyse, berechnet ferner den Aetzkalk als kohlensauren Kalk und die Schwefelsäure als Gyps, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Thones:

Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar:

Kieselsäure	12,51 %	Quarzsand	6,23 %
Thonerde	1,05 „	Feldspath	8,07 „
Alkalien	0,74 „		

Durch Schwefelsäure zersetzbar:

Kieselsäure	34,39	
Thonerde	17,95	
Eisenoxyd	4,27	
Kohlensaurer Kalk . . .	13,25	
Alkalien	2,24	Thonsubstanz 85,43%
Schwefelkies	0,34	
Gyps	0,19	
Hygroskopisches Wasser	4,90	
Chem. geb. Wasser u. organ. Substanz . . .	7,90	
	99,73	

B. Mechanische Analyse.

Die chemische Analyse giebt keinen genügenden Aufschluss über die physikalische Beschaffenheit der Thonbestandteile. Diese Lücke wird durch die mechanische und speciell durch die Schlämmanalyse ausgefüllt. Ich benutzte hierzu den Schlämmapparat von Schöne.

Zunächst wurden nach den Angaben Segers für die Stromgeschwindigkeiten im Schlämmraum von 0,18, 0,7 und 1,5 mm pro Sec. die Piëzometerhöhen festgestellt. Der lufttrockene Thon wurde dann längere Zeit mit Wasser gekocht und darauf durch ein feines Sieb in den Schlämmtrichter gespült. Von 30 g Thon wurden abgeschlämmt:

bei 0,18 mm Stromgeschwindigkeit	24,3 g	= 81,0 %
„ 0,70 „ „	1,7 „	= 5,7 „
„ 1,5 „ „	0,8 „	= 2,7 „
der Schlämmrückstand betrug	1,2 „	= 4,1 „
der Siebrückstand „	0,5 „	= 1,7 „

Nach der üblichen Art der Darstellung besteht der Thon demnach aus:

Thonsubstanz	81,0 %
Schluff	5,7 „
Staubsand	2,7 „
Feinsand	4,1 „
Grobsand	1,7 „
Hygrosk. Wasser	4,9 „
	100,1 %

C. Pyrometrische Untersuchung.

Einige aus dem Thon hergestellte 2 cm hohe Tetraeder wurden in eine Chamotte-Kapsel gestellt, welche gleichzeitig die Legierungen von 95 Gold + 5 Platin, 90 Gold + 10 Platin, sowie die Seger'schen Normalkegel 1 und 2 enthielt. Die Kapsel wurde nun mehrere Stunden im Deville-Ofen zunächst im Holzkohlen-, dann im Kokes-Feuer erhitzt. Nach Beendigung des

Versuches waren die Tetraeder aus Lohbrügger Thon aufgebläht und nahezu zusammengeschmolzen. Von den Metalllegierungen und den Seger-Kegeln waren erstere zu Tropfen zerflossen, während der Kegel 1 bedeutende, der Kegel 2 keine Schmelzung zeigte. Die Schmelzung des Lohbrügger Thones tritt somit bei ungefähr 1100° C. ein, sodass die Feuerbeständigkeit desselben als eine geringe zu bezeichnen ist.

Aus den Untersuchungsresultaten des Lohbrügger Thones lassen sich Schlüsse auf dessen Beschaffenheit ziehen, welche sehr gut mit den in der Praxis beobachteten Eigenschaften übereinstimmen. Durch den bedeutenden Gehalt an Thonsubstanz wird eine ausserordentlich plastische Beschaffenheit des Materials, eine grosse Aufnahmefähigkeit für Wasser und starkes Schwinden der Ziegel beim Trocknen und Brennen bedingt. Die erheblichen Mengen an Flussmitteln wie Eisenoxyd, Alkalien und besonders Kalk machen die geringe Feuerfestigkeit der Backsteine erklärlich. Der Kalk wirkt ausserdem abschwächend auf die rotfärbende Eigenschaft des Eisens ein; die aus diesem Thon hergestellten Backsteine zeigen nach dem Brennen eine blassrote Farbe, während andere von mir untersuchte Thone, welche noch weniger Eisen aber keinen Kalk enthielten, intensiv rot gefärbte Backsteine liefern. Mit dem Nachweis eines nicht unerheblichen Gypsgehaltes ist erwiesen, dass bereits im Rohthon eine Ursache der an den gebrannten und vermauerten Ziegeln beobachteten Auswitterungen von Sulfaten zu suchen ist.

Lösliche Salze im Rohthon.

Das Vorhandensein von löslichen Bestandteilen lassen sowohl der Rohthon als auch die hieraus verfertigten Ziegel während des Trocknens mit grosser Deutlichkeit erkennen, indem weisse Ausscheidungen auf der Oberfläche des dunkel gefärbten Materials sichtbar werden. Um den Gehalt an diesen Bestandteilen festzustellen, wurde pulverisierter und bei 110° C. getrockneter Thon längere Zeit mit destilliertem Wasser gekocht und 24 Stunden auf etwa 70° erwärmt. Der Schlamm wurde in einen Messcylinder gespült und auf 500 cbcm aufgefüllt. Nach vollständigem Absetzen, welches mehrere Wochen dauerte, wurde in einem Teil der Flüssigkeit durch Eindampfen und Trocknen bei 110° der Gehalt an gelösten Bestandteilen bestimmt. 8,643 g Thon ergaben 0,031 g = 0,36% lösliche Bestandteile. Die-

selben ergaben mit Chlorbarium 0,0145 g $BaSO_4$ = 0,06% SO_3.

Derartige lösliche Salze werden jedoch vielfach, wie spätere Versuche zeigen werden, durch das Brennen verändert und unlöslich gemacht. Diejenigen, welche beim Trocknen an die Oberfläche getreten sind, hinterlassen wohl auf den gebrannten Steinen einen weissgefärbten Anflug, der aber meistens festgebrannt ist und somit zur weiteren Bildung von Auswitterungen nicht wesentlich mehr beitragen kann. Nur die Sulfate können auch während des Brennprozesses in unzersetzter Form erhalten bleiben, weshalb ausschliesslich diese von den im Rohthon häufiger vorkommenden Salzen zur Bildung von Auswitterungen am Ziegelmauerwerk beitragen können.

An einer Reihe von Thonproben aus dem Thonlager in Lohbrügge führte ich Schwefelsäure-Bestimmungen aus, um die Verteilung von Sulfaten in verschiedenen Schichten und Tiefen festzustellen. Die Thonproben wurden teils dem Profil des angeschnittenen Thonlagers entnommen, teils durch Bohrung erhalten. Die Entnahmestellen sind in der beigefügten Skizze durch entsprechende Zahlen bezeichnet. Auch einige andere norddeutsche Thone wurden derselben Untersuchung unterworfen.

Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt: Ungefähr 50 g der fein pulverisierten und bei 110° getrockneten Thonproben wurden mit etwa 300 cbcm Wasser 24 Stunden unter öfterem Umschütteln erwärmt und darauf längere Zeit gekocht. Der Schlamm wurde in einen Messcylinder gespült und unter Zusatz von etwas gypsfreiem Kalkwasser auf 500 cbcm aufgefüllt. Nach vollständigem Absetzen, welches das Kalkwasser beschleunigte, wurde ein Teil dem Cylinder entnommen, mit Salzsäure versetzt und die Schwefelsäure darin bestimmt. Der Rest wurde aus dem Messcylinder zurückgespült, nach Zusatz von Salzsäure gekocht und abermals auf 500 cbcm aufgefüllt. Nach Klärung der Flüssigkeit wurde in einem Teile wiederum eine Schwefelsäurebestimmung vorgenommen. Die nach der letzteren Operation gefundene Schwefelsäuremenge zusammen mit derjenigen, welche vorher mit der wässrigen Lösung entnommen wurde, giebt den Gesammtschwefelsäuregehalt des Thones.

1. Gelber Geschiebe-Mergel, 54,302 g Substanz ergaben in wässriger Lösung 0,010 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,012 g $BaSO_4$ = 0,007% SO_3.
2. Schwarzer Geschiebemergel, 56,062 g Substanz ergaben in wässriger Lösung 0,095 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,094 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3.
3. Schluff, 51,387 g Substanz ergaben in wässriger Lösung 0,095 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,169 g $BaSO_4$ = 0,11% SO_3.

Die Proben 4 bis 16 gehören dem hauptsächlich für die Ziegelfabrikation in Betracht kommenden fetten Tertiärthon an. Derselbe ist bis auf etwa 1 m Tiefe gelblich oder grünlich, im Uebrigen schwarz gefärbt.

4. 39,702 g Thon ergaben in wässriger wie in salzsaurer Lösung nur Spuren von SO_3.
5. 49,750 g Thon ergaben in wässriger Lösung Spur SO_3; in salzsaurer Lösung 0,030 g $BaSO_4$ = 0,024% SO_3.
6. 50,649 g Thon ergaben in wässriger Lösung 0,150 g $BaSO_4$ = 0,11% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,175 g $BaSO_4$ = 0,12% SO_3.
7. 51,761 g Thon ergaben in wässriger Lösung 0,11 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,152 g $BaSO_4$ = 0,10% SO_3.
   Kontrollanalyse: 10 g desselben Thones ergaben in wässriger Lösung 0,020 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,029 g $BaSO_4$ = 0,10% SO_3.
8. 46,240 g Thon ergaben in wässriger Lösung 0,105 g $BaSO_4$ = 0,08% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,261 g $BaSO_4$ = 0,20% SO_3.
   Kontrollanalyse: 50 g desselben Thones ergaben in salzsaurer Lösung 0,285 g $BaSO_4$ = 0,20% SO_3.
9. 50 g Thon ergaben in salzsaurer Lösung 0,1225 g $BaSO_4$ = 0,09% SO_3.
10. 50 g Thon ergaben in salzsaurer Lösung 0,120 g $BaSO_4$ = 0,08% SO_3.
11. 50 g Thon ergaben in salzsaurer Lösung 0,135 g $BaSO_4$ = 0,10% SO_3.
12. 50 g Thon ergaben in salzsaurer Lösung 0,105 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3.
13. 54,692 g ergaben in wässriger Lösung 0,360 g $BaSO_4$ = 0,23% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,512 g $BaSO_4$ = 0,32% SO_3.
14. 50 g Thon ergaben in wässriger Lösung 0,590 g $BaSO_4$ = 0,41% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,633 g $BaSO_4$ = 0,43% SO_3.
15. 50 g Thon ergaben in wässriger Lösung 0,290 g $BaSO_4$ = 0,20% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,428 g $BaSO_4$ = 0,30% SO_3.
16. 46,392 g Thon ergaben in wässriger Lösung 0,035 g $BaSO_4$ = 0,02% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,042% $BaSO_4$ = 0,03% SO_3.
17. Fetter, kalkarmer Tertiärthon vom Friedrichsruher Thonwerk: 50 g ergaben in salzsaurer Lösung 0,185 g $BaSO_4$ = 0,13% SO_3.
18. Magerer glimmerreicher Thon von einer Ziegelei bei Bremen: 50 g ergaben in wässriger Lösung 0,120 g $BaSO_4$ = 0,08% SO_3; in salzsaurer Lösung 0,240 g $BaSO_4$ = 0,16% SO_3.
19. Glimmerreicher Diluvialthon von einer Ziegelei bei Schleswig: 50 g ergaben in salzsaurer Lösung 0,160 g $BaSO_4$ = 0,11% SO_3.
20. Diluvialthon von einer Flensburger Ziegelei: 50 g ergaben in salzsaurer Lösung 0,145 g $BaSO_4$ = 0,10% SO_3.
21. Diluvialthon von einer Ziegelei bei Flensburg: 50 g ergaben in salzsaurer Lösung 0,105 g $BaSO_4$ = 0,07% SO_3.

Aus den Resultaten vorstehender Analysen geht hervor, dass in den verschiedenartigsten Ziegelthonen Sulfate enthalten sein können. Sie finden sich sowohl im Tertiärthon als auch im jüngeren Diluvialthon und

Geschiebemergel. Die Untersuchung der Lohbrügger Thonproben speciell zeigt, wie in ein und demselben Thonlager der Schwefelsäuregehalt einem bedeutenden Wechsel unterworfen ist. Von geringen Spuren steigt derselbe in einzelnen Thonschichten bis fast $^1/_2$ %. Die obersten Lagen enthalten durchweg nur geringe Sulfatmengen, während diese bis zu einer gewissen Tiefe zuzunehmen und darauf nahezu konstant zu bleiben scheinen. Letztere Verhältnisse, wie sie aus den Analysen 4 bis 12 hervorgehen, sind wahrscheinlich auf eine auslaugende Wirkung des von oben in die Thonschichten eindringenden Wassers zurückzuführen.

Zunahme an Sulfaten beim Brennen.

In der Litteraturübersicht wurde bereits erwähnt, dass die Entstehungsursache von Auswitterungen am Ziegelmauerwerk hauptsächlich auf gewisse Vorgänge beim Brennprocess zurückgeführt wird. Man nimmt an, dass Bestandteile der Feuerluft eine Anreicherung an löslichen Salzen, besonders Sulfaten, in den Backsteinen bedingen, und zwar pflegt man die aus dem Brennmaterial entstehende Schwefligsäure als einen derartig wirkenden Bestandteil der Verbrennungsluft in erster Reihe zu nennen.

Dass jedoch auch durch die Brennhitze allein bei Anwesenheit vollständig schwefelfreier Luft in manchen Ziegelthonen ganz beträchtliche Sulfatmengen gebildet werden können, findet in der Litteratur wenig Beachtung.

Durch eine Reihe von Versuchen habe ich den Einfluss des Brennprocesses auf den Gehalt der Backsteine an den für die Bildung von Auswitterungen in Betracht kommenden Substanzen aufzuklären gesucht. Sämmtliche Versuche wurden mit Lohbrügger Thon ausgeführt.

Verhalten eines Schwefelkiesgehaltes im Thon beim Brennen.

Es soll zunächst festgestellt werden, in welcher Weise der Sulfatgehalt des Versuchsthones sich beim Brennen in reiner, Schwefligsäure-freier Luft verändert. Zu dem Zwecke wurde eine grössere Menge des Thones pulverisiert, mit Wasser zu einem Teig angemacht, in Würfelchen zerschnitten und getrocknet. Ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas wurde mit solchen Thonwürfelchen angefüllt, in einen Verbrennungsofen gelegt

und mit einem Aspirator verbunden. Unter Durchsaugen von Luft, welche in einer vorgelegten Waschflasche mit Wasser von jeder Spur etwa in derselben vorhandenen Schwefligsäure befreit war, wurde mit der Erhitzung des Rohres am Eintrittsende der Luft begonnen und allmählig bis zum entgegengesetzten Ende vorgegangen. Das ganze Rohr wurde dann etwa 7 Stunden bis zur beginnenden Erweichung des Glases geglüht.

Nach Beendigung des Versuches zeigten die Thonwürfel auf dem Bruch eine blassrote Farbe. Äusserlich waren dieselben, besonders im zuletzt erhitzten Teil des Rohres, mit einem schwachen weissen Anflug überzogen.

Es wurden die wasserlöslichen Bestandteile und der Schwefelsäuregehalt bestimmt:

11,991 g der pulverisierten Thonwürfel mit Wasser ausgekocht und filtriert ergaben nach Eindampfen des Filtrates und Trocknen des Verdampfungsrückstandes bei 110° 0,184 g = 1,54% lösl. Bestdt.

Um die in wässriger Lösung befindliche Schwefelsäure festzustellen, wurde der Verdampfungsrückstand mit Salzsäure behandelt, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Es ergaben sich:

0,185 g $BaSO_4$ = 0,53% SO_3.

Die mit Wasser ausgekochte Substanz wurde, um hierin zurückgebliebene Sulfate zu ermitteln, mit Salzsäure gekocht. In der Lösung wurden erhalten 0,053 g $BaSO_4$ = 0,16% SO_3.

Der Gesamt-Schwefelsäuregehalt der im Luftstrom gebrannten Thonwürfel beträgt also 0,69% SO_3.

Zur Kontrolle wurde ein zweiter Versuch in gleicher Weise ausgeführt. Es wurde jedoch nur die Gesamtschwefelsäure durch Kochen mit Salzsäure bestimmt.

6 g Substanz ergaben nach entsprechender Behandlung 0,121 g $BaSO_4$ = 0,70% SO_3.

Einen Vergleich dieser Resultate mit den entsprechenden am rohen ungebrannten Thon ausgeführten Bestimmungen gestattet nebenstehende Übersicht. (Tab. I.)

Wie aus der Tabelle hervorgeht, hat der Thon durch das Brennen eine bedeutende Vermehrung an Sulfaten und somit an löslichen Bestandteilen erfahren, ohne dass irgend welche Schwefelverbindungen während des Brennprocesses von Aussen hinzugetreten sind.

Diese überraschende Thatsache lässt sich nur in der Weise erklären, dass im Thon vorhandener Schwefelkies die Ursache der Sulfatbildung war. Der Schwefelkies wird in der Glühhitze zersetzt, die entstehende Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydiert und diese unter Bildung von Gyps vom Kalkgehalt des Thones vollständig absorbiert. Das Vorkommen von Schwefelkies im Loh-

Tabelle I.

	Wasserlösliches in 100 Teilen	Schwefelsäuregehalt der wässrig. Lösung in 100 Teilen	Schwefelsäuregehalt der salzs. Lösung in 100 Teilen
Ungebrannter Thon	0,36	0,06	0,11
In reiner Luft gebr. Thon	1,54	0,53	0,69
Zunahme beim Brennen	1,18	0,47	0,58

brügger Thon wurde bereits durch die chemische Analyse festgestellt; bestätigt wurde dasselbe ferner durch mikroskopische Untersuchungen. Aus dem bei der vorher angeführten Schlämmanalyse erhaltenen Schlämmrückstand schied ich durch Rohrbach'sche Lösung die specifisch schwersten Bestandteile ab. Letztere waren unter dem Mikroskop als unregelmässig geformte Stückchen zu erkennen, die teils den für Schwefelkies charakteristischen Metallglanz besassen, teils rötlich bis schwarz gefärbt erschienen. Durch Salpetersäure wurden diese Bestandteile zersetzt. Ein Tropfen der erhaltenen Lösung mit Chlorcalcium versetzt liess unter dem Mikroskop die Bildung von Gypskristallen deutlich erkennen. Die dunkel gefärbten Partikel sind wahrscheinlich als ein Verwitterungsprodukt des Schwefelkieses anzusehen.

Um zu zeigen, dass der Schwefelkies nicht etwa ein zufälliger Gemengteil des zu obigem Versuch verwendeten Thones sondern vielmehr ein recht häufiger Bestandteil vieler zur Ziegelfabrikation dienender Materialien ist, stellte ich den Gehalt an solchem für dieselben Thonproben fest, an denen Schwefelsäurebestimmungen bereits vorher ausgeführt wurden.

Die Thonproben wurden zu dem Zwecke pulverisiert, bei 110° C. getrocknet, mit konzentrierter Salzsäure und darauf unter Umschütteln nach und nach mit Kaliumchlorat versetzt. Nach 24stündigem Stehenlassen wurde auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, darauf der Schlamm in einen Messcylinder gespült,

auf 500 cbcm aufgefüllt und in einem Teil der geklärten Flüssigkeit die Schwefelsäure bestimmt. Von dieser Gesamtschwefelsäuremenge wurde diejenige Schwefelsäure abgezogen, welche ohne vorherige Oxydation mit Kaliumchlorat in der betreffenden Thonprobe gefunden wurde, um die durch Oxydation des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure zu erhalten. Dieser Rest wurde in FeS_2 umgerechnet.

Die Nummern der Proben beziehen sich wie vorher auf die in der Karte eingetragenen gleichbezeichneten Fundstellen.

1. 36,57 g Substanz ergaben nach Oxydation mit $KClO_3$ 0,015 g $BaSO_4$ = 0,014% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,014 — 0,007 = 0,007% SO_3 = 0,005% FeS_2.
2. 40,78 g Substanz ergaben nach Oxydation mit $KClO_3$ 0,860 g $BaSO_4$ = 0,72% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,72 — 0,07 = 0,65% SO_3 = 0,49% FeS_2.
3. 37,62 g Substanz in gleicher Weise handelt ergaben 1,090 g $BaSO_4$ = 0,99% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,99 — 0,11 = 0,88% SO_3 = 0,66% FeS_2.
4. 37,00 Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben Spur SO_3.
5. 43,44 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,040 g $BaSO_4$ = 0,041% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,041 — 0,024 = 0,017% SO_3 = 0,012% FeS_2.
6. 33,86 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,825 g $BaSO_4$ = 0,84% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,84 — 0,12 = 0,72% SO_3 = 0,54% FeS_2.
7. 42,13 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,835 g $BaSO_4$ = 0,68% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,68 — 0,10 = 0,58% SO_3 = 0,44% FeS_2.
8. 20,42 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,490 g $BaSO_4$ = 0,82% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,82 — 0,20 = 0,62% SO_3 = 0,47% FS_2.
9. 38,35 g Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,800 g $BaSO_4$ = 0,72% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,72 — 0,09 = 0,63% SO_3 = 0,47% FS_2.
10. 37,95 g Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,860 g $BaSO_4$ = 0,78% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,78 — 0,08 = 0,70% SO_3 = 0,53% FS_2.
11. 28,45 g Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,790 g $BaSO_4$ = 0,95% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,95 — 0,10 = 0,85% SO_3 = 0,64% FeS_2.
12. 24,12 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,535 g $BaSO_4$ = 0,76% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,76 — 0,07 = 0,69% SO_3 = 0,52% FeS_2.
13. 40,28 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,845 g $BaSO_4$ = 0,72% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,72 — 0,32 = 0,40% SO_3 = 0,30% FeS_2.
14. 22,16 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,580 g $BaSO_4$ = 0,90% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,90 — 0,43 = 0,47% SO_3 = 0,35% FS_2.
15. 21,51 g Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 1,335 g $BaSO_4$ = 2,130% SO_3; 45,45 g Thon ebenso behandelt ergaben 2,935 g $BaSO_4$ = 2,17% SO_3. Also im Mittel erhalten 2,15% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 2,15 — 0,30 = 1,85% SO_3 = 1,39% FeS_2.

16. 38,28 g Substanz wie vorher behandelt ergaben Spur SO_3.
17. 23,59 g Substanz wie vorher behandelt ergaben 1,005 g $BaSO_4$ = 1,46% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 1,46 — 0,13 = 1,33% SO_3 = 1,00% FeS_2.
18. 32,82 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,485 g $BaSO_4$ = 0,51% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,51 — 0,16 = 0,35% SO_3 = 0,26% FeS_2.
19. 35,02 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 1,165 g $BaSO_4$ = 1,14% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 1,14 — 0,11 = 1,03% SO_3 = 0,77% FeS_4.
20. 40,90 g Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,460 g $BaSO_4$ = 0,39% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,39 — 0,10 = 0,29% SO_3 = 0,22% FeS_2.
21. 37,00 g Thon ergaben in gleicher Weise behandelt 0,460 g $BaSO_4$ = 0,43% SO_3. Dem Schwefelkies entsprechen 0,43 — 0,07 = 0,36% SO_3 = 0,27% FeS_2.

Die Resultate der Schwefelkiesbestimmungen sind gleichzeitig mit den bereits früher festgestellten Schwefelsäuremengen in Tabelle II (flgde. Seite) zusammengestellt.

Die untersuchten Thonproben enthalten also fast ausnahmslos Schwefelkies und zwar meistens in sehr beträchtlicher Menge. Da dieser nun, wie der Versuch gezeigt hat, beim Brennen die Bildung von Sulfaten veranlasst, so ist der Schwefelkies in hohem Masse als Ursache der an den aus diesen Materialen hergestellten Backsteinen auftretenden Auswitterungen anzusehen.

In Spalte d der Tabelle sind diejenigen Schwefelsäure-Mengen angeführt, welche beim Brennen aus dem Schwefelkies entstehen können. Im Vergleich hierzu sind die ursprünglich im Thon vorhandenen Sulfatmengen durchweg gering.

Verhalten löslicher Salze im Thon beim Brennen.

Wiederholt habe ich bereits hervorgehoben, dass von den im rohen Thon häufiger vorkommenden löslichen Salzen nur die Sulfate beim Brennen unzersetzt bleiben können, sodass nur diese für die Bildung von Auswitterungen an gebrannten Ziegeln in Betracht kommen. Zu dieser Ansicht gelangte ich auf Grund von Versuchen, bei denen ich das Verhalten einer Reihe von Salzen, welche dem Thon beigemischt wurden, beim Brennen ermittelte.

Eine grössere Menge des Versuchsthones wurde pulverisiert und 6 Portionen hiervon zu etwa 350 g mit je 30 g folgender bei 110° getrockneter und fein pulverisierter Salze gemischt: I) Glaubersalz, II) Kalium-

Tabelle II.

Herkunft der Thonproben	Nummer der Thonpr.	a In wässr. Lösung % SO_3	b In salz. Lösung % SO_3	c Nach Oxydat. mit $KClO_3$ % SO_3	d Differenz von b und c % SO_3	e Schwefelkies % FeS_2	Bemerkungen
	1	0,007	0,007	0,014	0,007	0,005	gelb. Geschiebemgl.
	2	0,07	0,07	0,72	0,65	0,49	schwarzer „
	3	0,07	0,11	0,99	0,88	0,66	schwarzer Schluff
	4	Spur	Spur	Spur	Spur	—	
	5	Spur	0,024	0,041	0,017	0,012	
	6	0,11	0,12	0,84	0,72	0,54	
	7	0,07	0,10	0,68	0,58	0,44	
Thonlager in Lohbrügge	8	0,08	0,20	0,82	0,62	0,47	fetter Tertiärthon
	9	nicht best.	0,09	0,72	0,63	0,47	Thonschicht I
	10	nicht best.	0,08	0,78	0,70	0,53	
	11	nicht best.	0,10	0,95	0,85	0,64	
	12	nicht best.	0,07	0,76	0,69	0,52	
	13	0,23	0,32	0,72	0,40	0,30	Thonsch. II, f. T.-Th.
	14	0,41	0,43	0,90	0,47	0,35	„ III., „
	15	0,20	0,30	2,15	1,85	1,39	
	16	Spur	Spur	Spur	Spur	—	„ IV., „
Friedrichr. Thonw.	17	nicht best.	0,13	1,46	1,33	1,00	fetter Tertiär - Thon
Ziegelei b. Bremen	18	0,08	0,16	0,51	0,35	0,26	
Ziegel. b. Schleswig	19	nicht best.	0,11	1,14	1,03	0,77	
Ziegel. b. Flensburg	20	nicht best.	0,10	0,39	0,29	0,22	mager. Diluv.-Thon.
Ziegel. i. Flensburg	21	nicht best.	0,07	0,43	0,36	0,27	

sulfat, III) Chlornatrium, IV) Chlorkalium, V) Chlorbarium, VI) Natriumkarbonat. Diese Gemische wurden mit destilliertem Wasser angefeuchtet, einige Zeit erwärmt und zu Probeziegeln geformt. Für jedes Gemisch wurden zwei Proben hergestellt, welche mit den entsprechenden Zahlen (I bis VI) nummeriert und unter gleichen Verhältnissen getrocknet wurden. Salzausscheidungen, welche auf der Oberfläche sämmtlicher Proben auftraten, wurden nach dem Trocknen entfernt.

Lösliche Bestandteile vor dem Brennen.

Ein Teil der getrockneten Proben wurde pulverisiert, mit destilliertem Wasser gekocht, der Schlamm in einen Messcylinder gespült und auf 500 cbcm aufgefüllt. Nach vollständigem Absetzen wurden in einem Teil der Flüssigkeit die gelösten Salze, der Schwefelsäure- und der Chlorgehalt festgestellt.

I. 2,213 g Substanz ergaben 0,192 g lösl. Bestandteile = 8,68%; dieselben ergaben 0,300 g $BaSO_4$ = 4,65% SO_3.

II. 2,492 g Substanz ergaben 0,206 g lösliche Bestandteile = 8,27%; dieselben ergaben 0,272 g $BaSO_4$ = 3,75% SO_3.

III. 2,274 g Substanz ergaben 0,193 g lösliche Bestandteile = 8,49%; dieselben ergaben 0,408 g AgCl = 4,44% Cl, ferner 0,012 g $BaSO_4$ = 0,18% SO_3.

IV. 2,340 g Substsnz ergaben 0,239 g lösliche Bestandteile = 10,21%; dieselben ergaben 0,395 g AgCl = 4,18% Cl, ferner 0,0085 g $BaSO_4$ = 0,13% SO_3.

V. 2,730 g Substanz ergaben 0,1675 g lösliche Bestandteile = 6,14%; dieselben ergaben 0,2465 g AgCl = 2,23% Cl. SO_3 nicht vorhanden.

VI. 5,116 g Substanz ergaben 0,128 g lösliche Bestandteile = 2,50%; dieselben ergaben 0,016 g $BaSO_4$ = 0,12% SO_3.

Lösliche Bestandteile nach dem Brennen.

Der zweite Teil dieser Thonproben wurde gebrannt und zwar in einem Bührer-Ofen, welcher auf der Ziegelei in Lohbrügge zum Brennen der Backsteine dient. Im gebrannten Zustande zeigten die Probestücke teilweise eine geringe weisse, die mit Chloriden versetzten eine bläulich-graue Verfärbung an der Oberfläche; im Innern waren sie hell-rot gefärbt. Sie wurden nun in gleicher Weise untersucht wie die ungebrannten Stücke, um die Einwirkung des Brennprozesses festzustellen.

I. 3,972 g Substanz enthielten 0,064 g lösliche Bestandteile = 1,61%; dieselben ergaben 0,095 g $BaSO_4$ = 0,83% SO_3. Kontrollanalyse: 3,972 g Substanz ergaben 0,098 g $BaSO_4$ = 0,84% SO_3.

II. 3,381 g Substanz enthielten 0,056 g lösliche Bestandteile = 1,66%; dieselben ergaben 0,087 g $BaSO_4$ = 0,88% SO_3.

III. 2,949 g Substanz enthielten 0,011 g lösliche Bestandteile = 0,37%. Kontrollanalyse: Dieselbe Substanzmenge ergab 0,010 g lösliche Bestandteile = 0,34%. Chlor fehlt; Schwefelsäure Spur.

IV. 2,835 g Substanz enthielten 0,007 g lösliche Bestandteile = 0,28%. Kontrollanalyse: Dieselbe Substanzmenge ergab 0,008 g lösliche Bestandteile = 0,30%. Chlor fehlt; Schwefelsäure Spur.

V. 3,409 g Substanz enthielten 0,07 g lösliche Bestandteile = 0,205%. Kontrollanalyse: Dasselbe Resultat. Chlor fehlt; Schwefelsäure fehlt.

VI. 3,284 g Substanz enthielten 0,013 g lösliche Bestandteile = 0,40%; dieselben ergaben 0,0147 g $BaSO_4$ = 0,16% SO_3.

Im Anschluss hieran untersuchte ich in gleicher Weise zwei gebrannte Probeziegel, welche vor dem Brennen zusammengesetzt waren aus 300 g Lohbrügger Thon, 100 g weissem Quarzsand und ausserdem aus 10 g Glaubersalz bei der mit VII und aus 10 g Gyps bei der mit VIII bezeichneten Probe.

VII. 3,524 g Substanz enthielten 0,0405 g lösliche Bestandteile = 1,15%; dieselben ergaben 0,054 g $BaSO_4$ = 0,52% SO_3.

VIII. 5,946 g Substanz enthielten 0,055 g lösliche Bestandteile = 0,93%; dieselben ergaben 0,081 g $BaSO_4$ = 0,47% SO_3.

Zur Erleichterung der Uebersicht sind diese Resultate gleichzeitig mit denjenigen, welche vorher bei der Untersuchung des gebrannten unversetzten sowie des mit Quarzsand versetzten und gebrannten Thones erhalten wurden, in Tabelle III zusammengestellt.

Wie aus der Uebersicht hervorgeht, treten im Gehalt des Thones an löslichen Salzen während des Brennens ganz wesentliche Veränderungen ein. Sämmtliche Proben, welche mit löslichen Salzen gemischt wurden, erfahren durch das Brennen eine bedeutende Abnahme an diesen Bestandteilen. Ueberraschend ist das Verhalten der mit Chloriden versetzten Proben. Diese verlieren das Chlor vollständig, ausserdem ist im Vergleich zu dem gebrannten Thon ohne künstlichen Salzzusatz nicht nur keine Zunahme, sondern vielmehr eine bedeutende Abnahme im Gehalt an löslichen Bestandteilen zu konstatieren. Auch beim Zusatz von Soda ist nach dem Brande eine Abnahme eingetreten. Nur die mit Sulfaten versetzten Probeziegel enthalten nach dem Brennprozess mehr wasserlösliche Salze als der Thon, welcher ohne derartige Zusätze gebrannt wurde.

Es kann somit als erwiesen angesehen werden, dass von den im Thon häufiger vorkommenden Salzen nur die Sulfate als Ursache für Auswitterungserscheinungen an gebrannten Ziegeln in Betracht kommen können

Tabelle III

				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		Lohbrg. Thon ohne Zusatz	$^3/_4$ Thon + $^1/_4$ Quarzsand	Thon + Na_2SO_4	Thon + K_2SO_4	Thon + NaCl	Thon + KCl	Thon + $BaCl_2$	Thon + Na_2CO_3	300 g Thon + 100 g Sand + 10 g Glauberslz.	300 g Thon + 100 g Sand + 10 g Gyps
Wasserlösl. in 100 Teilen	ungebrannt	0,36	nicht bestimmt	8,68	8,27	8,49	10,21	6,14	2,50	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	nach dem Brennen	0,87	0,78	1,61	1,66	0,37	0,28	0,21	0,40	1,15	0,93
Chlorgehalt in 100 Teilen (i. wässr. Lsg.)	ungebrannt	Spur	nicht bestimmt	Spur	Spur	4,44	4,18	2,23	Spur	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	nach dem Brennen	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
Schwefelsäure i. 100 T. (i. wässr. Lsg.)	ungebrannt	0,06	nicht bestimmt	4.65	3,75	0,18	0,13	fehlt	0,12	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	nach dem Brennen	0.38	0,36	0,83	0,88	Spur	Spur	Spur	0,16	0,52	0,47

Ein in kleinem Massstabe ausgeführter Versuch bestätigt dies. Von den verschiedenen gebrannten Thonproben wurde je ein Stück in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Uhrglas gelegt. Die Feuchtigkeit wurde von den Thonstückchen aufgesogen und verdunstete allmählich an der Oberfläche derselben. Als das Wasser nach einigen Tagen verschwunden war, zeigten die mit Sulfaten versetzten Proben (I, II, VII, VIII) besonders an den Kanten deutliche weissgefärbte Salz-Ausblühungen von wolliger Beschaffenheit. Auch die Thonproben ohne Salzzusatz und die mit kohlensaurem Natron versetzte Probe (VI) liessen Salzausscheidungen, wenn auch in geringerer Menge, erkennen. An den vor dem Brennen mit Chloriden vermischten Proben wurden jedoch keine derartigen Auswitterungserscheinungen bemerkbar.

Bedeutung eines Schwefelkiesgehaltes des Brennmaterials für die Bildung von Sulfaten in den Ziegeln.

Nachdem im Vorstehenden als Ursachen für die Bildung von Auswitterungen an Backsteinen gewisse Bestandteile des Ziegelthones, besonders Sulfate und Schwefelkies, erkannt sind, soll im folgenden Teil untersucht werden, bis zu welchem Grade die allgemein herrschende Ansicht berechtigt ist, dass die Schwefligsäure der Verbrennungsgase von Steinkohlen im Ziegelofen die hauptsächlichste, bisweilen sogar die ausschliessliche Quelle für den Gehalt der Backsteine an Sulfaten ist. Um die Wirkungsweise derselben beim Brennen von Thonwaaren zu studieren, untersuchte ich die Einwirkung der schwefligen Säure auf Feldspath, Kaolin und Ziegelthon.

1. Feldspath.

Da der Feldspath, dessen Zersetzung der Thon seine Entstehung verdankt, sich in mehr oder weniger grossen Mengen im Thon in noch unzersetzter Form vorfindet, so hielt ich es für angebracht, sein Verhalten der Schwefligsäure gegenüber bei höherer Temperatur festzustellen.

Reiner Orthoklas aus dem Schwarzwald wurde fein pulverisiert und hiervon zunächst 17,398 g mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtriert; sie ergaben im Filtrate nach Eindampfen und Trocknen bei 110° 0,295 g Chloride = 1,69%. In der salzsauren Lösung wurde eine Spur Schwefelsäure nachgewiesen.

Eine zweite Portion des pulverisierten Feldspathes wurde auf einem 30 cm langen Platinblech, welches zu einer Röhre zusammengebogen war, verteilt. Letzteres wurde in ein Verbrennungsrohr geschoben und dieses mit einem Aspirator an einem Ende und mit einer mit Schwefligsäure-haltigem Wasser gefüllten Flasche am andren Ende in Verbindung gesetzt. Zwischen Verbrennungsrohr und Aspirator wurde eine mit Wasser gefüllte Waschflasche eingeschoben. Das Rohr wurde dann im Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzt unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft, welche beim Passieren des Schwefligsäure-haltigen Wassers Schwefligsäure aufgenommen hatte. Während des mehrstündigen Versuches traten im Rohr weisse Nebel auf, welche in der vorgelegten Waschflasche absorbiert und als Schwefelsäure erkannt wurden.

3,254 g des so behandelten Feldspathpulvers wurden wie vorher mit Salzsäure ausgekocht und ergaben 0,053 g gelöste Bestandteile = 1,63%. In der salzsauren Lösung wurde nur eine Spur Schwefelsäure nachgewiesen.

Aus dem Versuch geht hervor, dass der Feldspath, bei höherer Temperatur der Einwirkung von Schwefligsäure ausgesetzt, in keiner Weise angegriffen wird; denn es haben sich weder Sulfate gebildet noch ist eine Vermehrung der in Salzsäure löslichen Bestandteile eingetreten.

2. Kaolin.

Der Kaolin, das für die keramische Industrie wertvollste Rohmaterial, ist am wenigsten durch accessorische Bestandteile wie Kalk, Eisen und dergleichen verunreinigt.

Ich benutzte Kaolin von Limoges. Derselbe wurde zunächst unter Ueberleiten von Luft längere Zeit zur Rotglut erhitzt und dann durch Auskochen mit Wasser die Menge der löslichen Bestandteile bestimmt. 4,735 g hiervon enthielten 0,011 g wasserlösliche Bestandteile = 0,23%. Sulfate waren in der wässrigen Lösung nicht vorhanden.

Hierauf wurde eine zweite Portion desselben Materials in gleicher Weise wie der Feldspath im vorigen Versuch der Einwirkung von Schwefligsäure ausgesetzt.

3,872 g Kaolin ergaben jetzt 0,111 g in Wasser löslicher Bestandteile = 2,87%. Dieselben ergaben, in

Salzsäure gelöst und filtriert, 0,153 g $BaSO_4$ = 1,36% SO_3. Der mit Wasser ausgekochte Kaolin wurde ferner mit Salzsäure behandelt und ergab nach entsprechender Behandlung 0,0485 g $BaSO_4$ = 0,43% SO_3, sodass die gesammte Aufnahme an Schwefelsäure beim Brennen in einer Schwefligsäure-haltigen Atmosphäre 1,79% beträgt.

Ein in gleicher Weise der Einwirkung von Schwefligsäure ausgesetzter Kaolin von Zettlitz ergab auf 7,320 g Substanz 0,845 g $BaSO_4$, also eine Zunahme von 3,96% Schwefelsäure.

Beide Kaoline haben also durch die Einwirkung von Schwefligsäure eine wesentliche Veränderung erfahren, indem sich Sulfate bildeten. Da die Kaoline nach Analysen von H. Seger[1]) bis zu 5% freie Alkalien, Kalk und Magnesia enthalten können, so halte ich es für wahrscheinlich, dass nur diese in Sulfate verwandelt werden und dass eine Bildung von schwefelsaurer Thonerde nicht stattfindet.

3. Ziegelthon.

Für die Versuche, welche ich anstellte, um die Wirkungsweise der Schwefligsäure beim Brennen kalkhaltigen Materials zu studieren, benutzte ich den Lohbrügger Ziegelthon. Derselbe wurde in Form von kleinen Würfeln angewandt, deren Herstellung gelegentlich früherer Versuche beschrieben ist.

Versuch 1 wurde angestellt, um zu ermitteln, bis zu welchem Grade der Thon verändert werden kann, wenn beim Brennen Schwefligsäure in besonders reichlicher Menge auf ihn einwirkt. Es wurde in der vorher beim Versuch mit Feldspath angegebenen Weise verfahren. Ein Platinblech wurde jedoch hier nicht benutzt, sondern ein schwerschmelzbares Glasrohr direkt mit Thonwürfeln angefüllt. Dieses wurde unter Durchleiten von Luft, welche beim Passieren einer konzentrierten wässrigen Lösung von Schwefligsäure von dieser reichlich aufgenommen hatte, zur Rotglut erhitzt; es wurde am Eintrittsende des Gemisches anfangend, mit der Erhitzung allmählich bis zum Austrittsende vorgegangen. Nach etwa 7 Stunden wurde der Versuch abgeschlossen und unter Durchleiten von reiner Luft die Thonwürfel erkalten lassen.

[1]) Segers gesammelte Schriften S. 541 u. 42.

Sobald bei Beginn des Versuches ein Teil der Thonstückchen erwärmt wurde, traten weisse Nebel im Rohr auf, die sich in Gestalt von Tröpfchen auf den noch kalten Thonwürfeln niederschlugen, um beim Fortschreiten der Erhitzung wieder verflüchtigt zu werden. Als Folge dieses Ein- und Austretens von Feuchtigkeit sind weisse Anflüge zu betrachten, welche die Thonstückchen nach dem Brennen oberflächlich bedeckten und die im zuletzt erhitzten Teil besonders stark auftraten. Es sind dies ähnliche Verhältnisse, wie sie bei unrichtiger Leitung des Schmauchprozesses im Ringofen auftreten.

Derselbe Versuch wurde zweimal ausgeführt. In beiden Fällen wurde in der vorderen Hälfte des Rohrinhaltes, dem zuerst erhitzten Teil, und in der anderen Hälfte der Schwefelsäuregehalt für sich festgestellt.

Beim ersten Versuch wurde erhalten: im ersten Teil auf 9,654 g pulverisierter Substanz nach entsprechender Behandlung 4,230 g $BaSO_4$ = 15,04% SO_3;

im zweiten Teil auf 9,287 g Substanz 3,017 g $BaSO_4$ = 11,15% SO_3.

Beim zweiten Versuch benutzte ich dieselbe wässrige Lösung von Schwefligsäure, welche bereits für den vorhergehenden Versuch gedient hatte. Die Concentration war deshalb eine geringere, sodass in gleicher Zeit den glühenden Thonstückchen weniger Schwefligsäure als beim ersten Versuch zugeführt wurde.

Im ersten Teil ergaben 8,903 g pulverisierter Thonwürfel 2,303 g $BaSO_4$ = 8,88% SO_3;

im zweiten Teil ergaben 7,945 g Substanz 1,560 g $BaSO_4$ = 6,74% SO_3.

Eine Durchschnittsprobe der gebrannten Thonstückchen vom letzten Versuch wurde ausserdem pulverisiert, mit Wasser ausgekocht und die Menge der in Wasser gelösten Bestandteile bestimmt.

10,084 g Substanz ergaben 0,939 g wasserlösliche Bestandteile = 9,31%; hierin wurden erhalten 1,280 g $BaSO_4$ = 4,36% SO_3.

Es ist somit erwiesen, dass sich Sulfate in kalkhaltigem Thon beim Brennen in ausserordentlich reichlicher Menge bilden können, wenn die Verbrennungsluft sehr viel Schwefligsäure enthält. Der Kaolin hatte unter gleichen Verhältnissen bedeutend weniger Schwefelsäure aufgenommen, sodass die Annahme berechtigt erscheint, dass ein Thon um so mehr dem schädlichen Einfluss der Schwefligsäure ausgesetzt ist, je kalkhaltiger derselbe ist. Aus folgendem Versuch geht dies noch deutlicher hervor.

Versuch 2. 90 Teile des Versuchsthones wurden mit 10 Teilen Schlämmkreide gemischt und daraus wie vorher Würfel geformt. Letzere wurden dann in derselben Weise wie bei Versuch 1 beim Brennen der Einwirkung von viel Schwefligsäure uud Luft ausgesetzt. Die Erscheinung, dass die so gebrannten Thonwürfel mit einer weissen Schicht überzogen waren, wurde in weit stärkerem Grade als beim vorigen Versuch beobachtet. Jedoch trat diese Oberflächenverfärbung an solchen Stücken nicht ein, welche zuerst erhitzt wurden und vorher bei 110° getrocknet waren. Diese blass-rot gefärbten Stücke wurde getrennt von dem oberflächlich weiss gefärbten Teil, der zweiten Hälfte des Rohrinhaltes, auf Schwefelsäure geprüft.

Im ersten Teil ergaben 6,707 g Substanz 3,568 g $BaSO_4$ = 18,24% SO_3;
im zweiten Teil ergaben 5,434 g Substanz 2,652 g $BaSO_4$ = 16,76% SO_3.
Eine Durchschnittsprobe des ganzen Rohrinhaltes ergab nach längerem Auskochen mit Wasser 0,842 g wasserlösliche Bestandteile = 10,95%; hierin wurden erhalten 1,239 g $BaSO_4$ = 5,53% SO_3.

Wie schon wiederholt hervorgehoben, ist die Ansicht in technischen Kreisen sehr verbreitet wie auch bei wissenschaftlichen Gutachten angeführt, dass beim Brennen der Backsteine eine Sulfatbildung aus der Schwefligsäure der Verbrennungsluft nur so lange eintreten kann, als noch Feuchtigkeit in den Ziegeln vorhanden ist, wie es ausschliesslich bei dem dem eigentlichen Brande vorausgehenden Prozess, dem sogenannten Schmauchen, der Fall ist. Zu diesem Glauben mag wohl die Thatsache geführt haben, dass weisse auf Salzausschläge zurückzuführende Missfärbungen auf der Oberfläche der Steine häufig eintreten, wenn diese zu nass in den Ofen eingesetzt wurden.

Aus Versuch 2 geht jedoch die Unzulänglichkeit jener Behauptung hervor; denn die vollständig getrockneten Thonwürfel im zuerst erhitzten Teil des Rohres haben, obgleich sie keine Verfärbung zeigen, sogar mehr Schwefelsäure aufgenommen als der übrige Teil, der nicht nur vor dem Brennen beträchtliche Feuchtigkeitsmengen enthielt, sondern auf dem sich auch noch solche beim allmählichen Fortschreiten das Glühens reichlich kondensierte. Wohl können daher durch vollständiges Trocknen und vorsichtiges Brennen tadellos gefärbte

Backsteine erzielt werden; damit ist aber nicht ausgeschlossen, dass Salzauswitterungen aufgetreten, sobald sie vermauert und dann der Feuchtigkeit ausgesetzt sind.

Folgender Versuch zeigt noch deutlicher, dass das Vorhandensein von Feuchtigkeit in den Ziegeln für jene Sulfatbildung gänzlich unwesentlich ist.

Versuch 3. Bei 110° getrocknete Thonwürfel wurden im Verbrennungsrohr unter Ueberleiten von reiner Luft zunächst zur Rotglut erhitzt und erst dann wurde ausserdem Schwefligsäure hinzugeführt. Der so gebrannte Thon zeigte keinen merklichen Anflug sondern war an der Oberfläche wie im Bruch gleichmässig rot gefärbt.

Eine Durchschnittsprobe mit Salzsäure ausgekocht, ergab auf 7,491 g Substanz 2,814 g $BaSO_4$ = 12,89% SO_3.

Versuch 4 wurde angestellt, um ein ungefähres Urteil darüber zu gewinnen, bis zu welchem Grade eine bekannte Menge der einem kalkhaltigen Thon zugeführten Schwefligsäure in Schwefelsäure verwandelt und vom Thon während des Brennens absorbiert wird.

Der Versuchsthon wurde wie vorher im Verbrennungsofen gebrannt und im übrigen in der Weise verfahren, dass die dem Thon zugeführte Luft teils durch eine Flasche mit reinem Wasser, teils durch eine solche geleitet wurde, welche eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Schwefligsäure enthielt. Um eine recht verdünnte Mischung von Luft und Schwefligsäure zu erzielen, wurde die Zufuhr der Gase durch Hähne so geregelt, dass in demselben Zeitraum, in welchem in der ersteren Flasche 10 Luftblasen aufstiegen, die zweite Schwefligsäure-haltige nur eine passierte. Um den Gehalt dieses Gemisches an Schwefligsäure zu bestimmen, konnte dasselbe vor seinem Eintritt in das Verbrennungsrohr vermittelst Dreiweghähne durch ein mit Jodlösung gefülltes Gefäss geleitet werden. Das Volumen des durchgesogenen Gasgemisches wurde durch Messung des am Aspirator abgelaufenen Wassers ermittelt.

Zur Entfärbung von 20 cbcm $^1/_{100}$ norm. Jodlösung, welche mit Stärkekleister versetzt war, wurden im Mittel 370 cbcm Luft durchgesogen. Da nun 1 cbcm $^1/_{100}$ normal Jodlösung 0,00032 g SO_2 entspricht, so kommen auf 370 cbcm Luft 0,0064 g SO_2. Während des ganzen Versuches wurden 40 L Luft durchgesogen, welche somit 0,69 g SO_2 enthielten. Dieser Schwefligsäure-Menge

waren im Glasrohr etwa 70 g Thonwürfel ausgesetzt, sodass diese, eine vollständige Oxydation der Schwefligsäure vorausgesetzt, 1,24% SO_3 aufnehmen konnten. Die vordere Hälfte des Rohres war mit Würfeln aus Lohbrügger Thon, die andre Hälfte mit solchen beschickt, deren Kalkgehalt wie bei Versuch 2 durch Kreidezusatz vermehrt worden war. Beide Hälften wurden nach dem Brennen für sich auf Schwefelsäure und wasserlösliche Bestandteile untersucht.

Teil 1 (vordere Hälfte): 12,080 g zerriebene Würfel ergaben mit Salzsäure ausgekocht im Filtrat mit Chlorbarium 1,124 g $BaSO_4$ = 3,20% SO_3; 15,423 derselben Substanz mit Wasser ausgekocht ergaben 0,551 g in Wasser löslicher Bestandteile = 3,57%, worin 0,695 g $BaSO_4$ = 1,54% SO_3 gefunden wurden.

Teil 2 (hintere Hälfte): 12,178 g Substanz ergaben mit Salzsäure ausgekocht 0,180 g $BaSO_4$ = 0,51% SO_3; 16,573 g derselben Substanz mit Wasser ausgekocht ergaben 0,188 g wasserlösliche Bestandteile = 1,14%, worin 0,185 g $BaSO_4$ = 0,38% SO_3 erhalten wurden.

Die dem Thon beim Brennen zugeführte Schwefligsäure scheint somit vollständig in Schwefelsäure verwandelt und von den Thonwürfeln absorbiert zu sein. Der Versuch zeigt, dass diese Absorbtion ausserordentlich energisch vor sich geht; denn während diejenigen Thonstücke, welche mit der Schwefligsäure zuerst in Berührung kamen, eine beträchtliche Zunahme an Sulfaten aufzuweisen haben, ist dies bei dem übrigen Teil keineswegs der Fall. Die im zweiten Teil des Rohrinhaltes gefundene Schwefelsäuremenge kann sehr gut aus dem Schwefelkies des Thones entstanden sein, wie aus früheren Versuchen hervorgeht. In gleicher Weise wird wahrscheinlich auch im Ziegelofen sämmtliche aus dem Brennmaterial entstehende Schwefligsäure von den den Schürlöchern zunächststehenden Steinen aufgenommen werden und nicht, wie vielfach angenommen wird, erst bei den im Schmauchprozess befindlichen Ziegeln schädlich wirken. Für diese Annahme spricht auch die Erfahrung, dass kalkreiche, gelb- oder weissbrennende Backsteine eine durch Schwefelsäureaufnahme entstandene Rotfärbung nur dort zeigen, wo sie mit der Flamme in direkte Berührung traten.

Durch Versuch 5 suchte ich die Beständigkeit eines Sulfatgehaltes im gebrannten Thon zu ermitteln, wenn letzterer längere Zeit im oxydierenden Feuer gebrannt wird.

Ein Rohr wurde zur Hälfte mit den bei Versuch 2 zur andern Hälfte mit den bei Versuch 3 gebrannten, stark Sulfat-haltigen Thonwürfeln gefüllt. Unter Durchleiten von Luft wurde das Rohr bis zum beginnenden Erweichen 6 Stunden erhitzt. Ein weisser Ueberzug, welcher die Thonstückchen teilweise bedeckte, war nach dem Brennen stellenweise verschwunden, wofür eine intensive Rotfärbung auftrat. Eine Schwefelsäurebestimmung der so behandelten Thonwürfel ergab:

In Teil 1 (Thonwürfel von Versuch 2) auf 4,288 g Substanz 1,963 g $BaSO_4$ = 15,70% SO_3, gegenüber 17% SO_3 vor dem Versuch.

In Teil 2 (Thonwürfel von Versuch 3) auf 4,040 g Substanz 1,704 g $BaSO_4$ = 14,47% SO_3, gegenüber etwa 13% SO_3 vor dem Versuch.

Es hat also keine wesentliche Veränderung des Sulfatgehaltes stattgefunden. Nur durch Brennen in reducierender Ofenatmosphäre kann die Schwefelsäure zersetzt und vollständig ausgetrieben werden, wie der in der Einleitung erwähnte Versuch von Seger zur Genüge gezeigt hat.

Versuch 6 wurde ausgeführt, um den Verhältnissen beim eigentlichen Brennprozess im Ziegelofen dadurch näher zu kommen, dass der Versuchsthon beim Brennen den Verbrennungsgasen einer stark schwefelhaltigen Steinkohle ausgesetzt wurde.

Es wurden in einem eisernen Rohr 100 g Thonwürfel, wie sie bei früheren Versuchen benutzt wurden, verteilt. In geeigneter Weise wurde dann dieses Rohr mit dem Rauchabzug eines Deville-Ofens in Verbindung gesetzt. In letzterem wurden 400 g einer Ober-Bayrischen Steinkohle, welche etwa 5% Schwefel enthielt, unter Einblasen von Luft verbrannt. Das mit Thonwürfeln gefüllte Eisenrohr wurde während des Durchstreichens der Verbrennungsgase im Verbrennungsofen zur hellen Rotglut erhitzt.

8 g der in dieser Weise gebrannten Thonwürfel ergaben mit Salzsäure ausgekocht 0,538 g $BaSO_4$ = 2,31% SO_3; 6 g derselben Substanz ergaben mit Wasser ausgekocht 0,230 g lösliche Bestandteile = 3,83%, welche ihrerseits nach entsprechender Behandlung 0,283 g $BaSO_4$ = 1,62% SO_3 ergaben.

Durch vorstehenden Versuch ist zweifellos bewiesen, dass das Verbrennungsprodukt schwefelhaltiger Steinkohlen die Ursache zur Bildung von Sulfaten im Ziegel sein kann. Dass im vorliegenden Falle nicht sämmt-

licher Schwefel der Verwendung findenden Kohle in Form von Schwefelsäure in den Thon übergegangen ist, mag dadurch erklärt werden, dass ein Teil desselben von der Asche des Brennmaterials gebunden wurde, während ein andrer Teil der anfänglich gebildeten Schwefligsäure sich infolge Auftretens reduzierender Gase nicht zu Schwefelsäure oxydieren konnte.

Zur Erleichterung der Uebersicht über die Resultate, welche bei den zur Ermittelung der Wirkungsweise der Schwefligsäure beim Brennen angestellten Versuchen erhalten wurden, sind folgende Tabellen zusammengestellt:

Tab. IV.

	Feldspath (Orthoklas)		Kaolin von Limoges		Zettl. Kaolin
	löslich in Salzsäure in 100 Tl.	Schwefelsäure in 100 Tl.	löslich in Wasser in 100 Tl.	Schwefelsäure in 100 Tl.	Schwefelsäure in 100 Tl.
Vor der Einwirkung von SO_2	1,69	Spur	0,23	fehlt	fehlt
Nach dem Brennen in Schwefligsäure-hlt. Luft	1,63	Spur	2,87	1,79	3,96
Zunahme beim Brennen	—	—	2,64	1,79	3,96

Fasst man die Resultate der vorstehenden Versuche zusammen, so kann man folgende Schlüsse ziehen: Durch die Einwirkung schwefliger-Säure beim oxydierenden Brennen im Ziegelofen können Sulfate in den Backsteinen entstehen. Der mit der Sulfatbildung naturgemäss zunehmende Gehalt an löslichen Bestandteilen muss als eine Ursache für die an den fertigen Steinen auftretenden Auswitterungen angesehen werden. Vom Feuchtigkeitsgehalt der Ziegel ist die Aufnahme von Schwefelsäure aus der Brennatmosphäre vollständig unabhängig. Die Angabe Sebergers, nach welcher voll-

Tabelle V	Ungebr. Lohbrügg. Thon	Im Luftstrom gebrannter Thon	Im Ringofen gebrannter Thon	**Vers. 1.** In SO_2-reich. Luft gebrannter Thon	**Vers. 2.** In SO_2-reich. Luft gebr. Thon + 10 % $CaCO_3$	**Vers. 3.** Anfgs. im Luftstrom, darauf mit SO_2-halt. Lft.gbr.Th.	**Vers. 4.** In Luft m. geringem SO_2 Gehalt gebr. Thon	**Vers. 5.** Bei Vers. 2 u. 3 gebr. Thonprob. im Lftstrm. geglüht	**Vers. 6.** Im Verbrennungs-Gas von Steinkohle gebr. Thon
Schwefelsäuregehalt d. salzs. Lsg. in 100 Tl.	0,11	0,69	0,44	1. Tl. 8,88 2. Tl. 6,74	1.Tl. 18,24 2.Tl. 16,76	12,89	1. Tl. 3,20 2. Tl. 0,51	1.Tl. 14,47 2.Tl. 15,70	2.31
Zunahme	—	0,58	0,33	1. Tl. 8,77 2. Tl. 6,63	1.Tl. 18,13 2.Tl. 16,65	12,78	1. Tl. 3,09 2. Tl. 0,40	1.Tl. 14,36 2.Tl. 15,59	2,20
Wasserlösl. in 100 Teilen	0.36	1,54	0,87	9,31	10,95	nicht bestimmt	1. Tl. 3,57 2. Tl. 1,14	nicht bestimmt	3,83
Zunahme	—	1,18	0,51	8,95	10,59	—	1. Tl. 3,21 2. Tl. 0.78	—	3,47
Schwefelsäuregehalt d. wässr. Lsg. in 100 Tl.	0,06	0,53	0,38	4,36	5,53	nicht bestimmt	1. Tl. 1,54 2. Tl. 0,38	nicht bestimmt	1,62
Zunahme	—	0,47	0,32	4.30	5,47	—	1. Tl. 1,48 2. Tl. 0,32	—	1,56

ständig trockene Ziegel von Schwefligsäure überhaupt nicht angegriffen werden, wird besonders durch Versuch 3 deutlich widerlegt, denn selbst im glühenden Thon wurden Sulfate aus der zugeführten Schwefligsäure in ganz beträchtlicher Menge gebildet. Die Schwefligsäure wird vom Thon in der Glühhitze sogar so energisch absorbiert, dass es sehr nahe liegt, dass dieselbe hauptsächlich von den im Feuer befindlichen, besonders den den Schürlöchern zunächst stehenden Steinen aufgenommen wird, während entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht die Steine der Einwirkung von Schwefligsäure nur wenig ausgesetzt sind, solange sie durch die abziehenden Rauchgase vorgewärmt oder vorgeschmaucht werden. Je kalkreicher ein Ziegelthon ist, desto mehr wird derselbe dem schädlichen Einfluss der Schwefligsäure ausgesetzt sein, denn Kaolin wurde unter gleichen Verhältnissen weit weniger als der kalkhaltige Versuchsthon und Feldspath überhaupt nicht von Schwefligsäure angegriffen. Thone, welche keinen Kalk oder ähnliche Basen enthalten, können also mit schwefelhaltigem Brennmaterial gebrannt werden, ohne dass die Bildung von Sulfaten aus dem Schwefligsäure-Gehalt der Verbrennungsluft zu befürchten wäre.

In gleicher Weise wie der Kalk ist die Magnesia, ein nicht seltener Begleiter des Ziegelthones, zur Aufnahme von Schwefelsäure geeignet. Jedoch ist die auswitternde Eigenschaft der gebildeten schwefelsauren Magnesia von derjenigen des Gypses verschieden. Während letzterer erst nach Vermauerung der Ziegel beim Zusammentreten mit den Alkalien des Mörtels zur Bildung von Auswitterungen Veranlassung giebt, wittert die Bittererde bereits an den gebrannten Ziegeln aus, sobald diese der Einwirkung von Feuchtigkeit ausgesetzt sind, da dieselbe im Gegensatz zum Gyps im Wasser sehr leicht löslich ist. Ausblühungen, welche ich auf Backsteinen einer süddeutschen Ziegelei in grosser Menge beobachtete, hatten folgende Zusammensetzung:

Magnesia	25,54%
Schwefelsäure	50,74
Wasser	19,56
Verunreinigungen . .	4,16
	100,00

Nachdem die schädliche Wirkungsweise der Schwefligsäure festgestellt ist, ist es von Wert, Betrachtungen darüber anzustellen, in welchem Maasse unter den in der Praxis vorkommenden Verhältnissen der Schwefelgehalt der Steinkohle zur Bildung von Sulfaten Veranlassung geben kann. Zu dem Zweck sind folgende Fragen zu erörtern: 1) Wie viel Brennmaterial (Steinkohle) wird verbraucht, um 1 t Ziegel zu brennen? 2) Wie gross ist die Menge der Schwefligsäure auf 1 kg gebrannten Stein, welche beim Brennen entsteht? 3) Welchen Gehalt an Schwefligsäure besitzen die Rauchgase eines Ringofens mit 8% CO_2 (SO_2 in Vol. %)? 4) Wie gross kann der durchschnittliche Gehalt der Steine an Schwefelsäure werden, wenn aller Schwefel des Brennstoffes von den Steinen aufgenommen wird?

ad 1. Der Brennmaterialverbrauch zum Brennen von Thonwaaren ist verschieden. Derselbe ist abhängig von der Beschaffenheit des Thones und von der Art des zu erzielenden Fabrikates, wird aber am meisten von der verwandten Ofenkonstruktion beeinflusst. Den geringsten Brennmaterialaufwand erfordert jedenfalls der Ringofen. Das gleiche Prinzip wie der Hoffmann'sche Ringofen befolgt auch der Bührer-Ofen, welcher auf der Ziegelei in Lohbrügge Verwendung findet und auf welchen ich die folgenden Betrachtungen bezogen habe. Der Verbrauch an Steinkohlen stellt sich für diesen Ofen besonders günstig. Eine Kammer des 12teiligen Ofens fasst durchschnittlich 7000 Steine (Hamburger Format) und erfordert zum Garbrennen ungefähr 875 kg westfälische Steinkohlen, welche in Form von Gruss angewandt werden. 1000 Steine erfordern somit 125 kg Kohlen. Das Gewicht eines Ziegels beträgt 2,5 kg, sodass der Kohlenverbrauch für 1000 kg Ziegel = 50 kg ist.

ad 2. Alle Steinkohlen enthalten Schwefel und hauptsächlich in Form von Schwefelkies. Ein Gehalt von 1 bis 2% dürfte wohl recht reichlich sein und selten vorkommen, doch soll hier dieser ungünstige Fall angenommen werden. Nun kommt jedoch nicht sämmtlicher Schwefel zur Wirkung, da ein Teil desselben von den alkalischen Bestandteilen der Asche gebunden zurückbleibt. In Anbetracht dessen nehme ich als Mittelwert des in Form von Schwefligsäure in die Verbrennungsgase übergehenden Schwefels 1% an. Auf 1 kg Ziegel kommt alsdann 0,5 g Schwefel oder

1 g Schwefligsäure, da vorher festgestellt wurde, dass 1000 kg Ziegel 50 kg Steinkohlen erfordern.

ad 3. Die Rauchgase sind im Ringofen gewöhnlich mit Luft ausserordentlich verdünnt. Um einen starken Zug und somit ein schnelles Fortschreiten des Brandes zu erzielen, lässt man den Zwischenraum zwischen der im Feuer befindlichen und der zu entleerenden Kammer oft sehr gering werden. Die Luft tritt dann, da sie wenig Widerstand findet, in beträchtlichem Ueberschuss in die im Brande befindliche Kammer ein und bewirkt eine entschieden oxydierende Ofenatmosphäre.

Eine Ausnahme beobachtete ich auf solchen Ziegeleien, welche stark kalkhaltigen Thon zur Fabrikation benutzen. Derartige Steine müssen sehr lange im Feuer stehen, um haltbar zu werden. Man verzögert deshalb das Fortschreiten des Brandes, indem man durch geeignete Vorkehrungen die Luftzufuhr auf ein Minimum reduciert. Dabei wird aber eine reducierende Ofenatmosphäre hervorgerufen, bei welcher eine Einwirkung der Schwefligsäure auf die Ziegel nicht stattfinden kann. Deshalb kommen derartige Fälle an dieser Stelle nicht in Betracht.

Es sei die in Verwendung kommende Kohle mit 72% C und darin wie vorher ein wirksamer Schwefelgehalt von 1% angenommen.

72 C entsprechen $\frac{72}{12}$ = 6 Volumen CO_2
1 S „ $\frac{1}{32}$ = 0,0312 Volumen SO_2

Auf 6 Vol. CO_2 kommen somit 0,0812 Vol. SO_2. Bei der vorausgesetzten Kohlensäuremenge in den Rauchgasen von 8% beträgt der Gehalt derselben an Schwefligsäure somit 0,0416 Vol. %.

ad 4. Nach den vorhergehenden Annahmen kommen auf 1 kg Ziegel 0,5 g S = 1,26 g SO_3; im gebrannten Stein können also durch Aufnahme von Schwefligsäure aus der Verbrennungsluft in dem hier angenommenen Fall 0,126% SO_3 entstanden sein.

Aus vorstehenden Versuchen und Betrachtungen ergiebt sich nun den Sulfatgehalt der Backsteine, speciell der Lohbrügger Ziegel betreffend: 1) dass im rohen Thon Sulfate bereits enthalten sind, 2) dass aber auch beim Brennen wesentliche Mengen gebildet werden.

Ein Vergleich der vorhandenen mit der gebildeten Sulfatmenge ergiebt Folgendes:

Der Lohbrügger Thon enthielt bis zu 0,43%, durchschnittlich etwa 0,2% Schwefelsäure; durch Oxydation des im Thon enthaltenen Schwefelkieses konnten beim Brennen durchschnittlich 0,5% Schwefelsäure entstehen, während auf den Schwefelgehalt des Brennmaterials bei der meinen Betrachtungen zu Grunde gelegten Annahme einer schwefelreichen Kohle die Bildung von 0,13% Schwefelsäure zurückgführt werden kann.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die sehr verbreitete Ansicht, nach welcher ein Sulfatgehalt der Ziegel ausschliesslich oder wenigstens hauptsächlich durch den Schwefelkies der Steinkohlen verursacht werden soll, für den hier vorliegenden Fall durchaus nicht zutrifft. Weit mehr kommen in dieser Hinsicht die im Thon ursprünglich enthaltenen Schwefelverbindungen in Betracht.

Da nun nicht allein im Lohbrügger Thon, sondern auch in andren von mir untersuchten Thonproben Schwefelverbindungen in gleich beträchtlicher Menge nachgewiesen wurden, so ist nach meinem Dafürhalten in den meisten Fällen, wo Sulfatauswitterungen an Ziegeln und Ziegelmauerwerk beobachtet werden, die Ursache derselben in erster Reihe in der **Beschaffenheit des Thones** zu suchen, welcher zur Herstellung der betreffenden Backsteine diente.

Es mögen hier noch folgende Gesichtspunkte zusammengestellt werden, welche für die Beurteilung eines Thones in Bezug auf seine Eigenschaft als Ursache bei Auswitterungen in Betracht kommen:

1) Sulfate vor dem Brennen:
   a) Alkali- und Magnesia-Sulfat, unmittelbare Auswitterungen;
   b) Gyps keine, erst mit Alkalien des Mörtels.
2) Schwefelkies.
3) Ein Gehalt an Kalk und Magnesia in mergeligem Thon bedingt die Absorbtion von Schwefligsäure beim Brennen, während von diesen Bestandteilen freier Thon nicht absorbiert.

Mittel zur Verhütung von Auswitterungen.

Zur Verhütung der am Ziegelmauerwerk auftretenden Auswitterungen ist eine grosse Anzahl von Gegenmitteln vorgeschlagen worden, welche sich jedoch in der Praxis meistens als nutzlos herausgestellt haben, sobald sie am gebrannten Ziegel oder am fertigen Mauerwerk in Anwendung gebracht wurden. So kann durch Ueberziehen der Steine mit einem die Oberfläche dichtenden Material wie Wasserglas, Theer, Oelfarbe und dergleichen ein Austreten der Salze nicht verhindert werden, da diese Schicht meist in kurzer Zeit abgesprengt wird. Auch hat sich längeres Stehenlassen der Ziegel in Wasser und Abbürsten der Mauerflächen mit verdünnten Säuren teils als zu kostspielig, teils als erfolglos herausgestellt, was nach dem Vorstehenden nicht Wunder nehmen kann. Wirklich geeignet scheinen nur solche Mittel zu sein, welche vor und während der Fabrikation der Steine angewendet werden.

In meinen obigen Ausführungen gelangte ich zu dem Schluss, dass als hauptsächlichste Ursache für das Auftreten von Auswitterungen der Gehalt des Thones an Sulfaten und Schwefelkies anzusehen ist. Es ist daher von Wichtigkeit, diese entweder aus dem Thone zu entfernen oder durch zweckmässige Zusätze unlöslich und somit unschädlich zu machen. Ersteres kann durch das althergebrachte Verfahren des sogenannten Auswinterns erzielt werden, indem der Thon aufgegraben und der Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt wird. Dadurch wird der Schwefelkies zersetzt, und die hierdurch gebildeten sowie die ursprünglich vorhandenen Sulfate werden durch den Regen ausgewaschen. Für den heutigen Fabriksbetrieb eignet sich jedoch diese Methode weniger, da sie zuviel Raum und Zeit erfordert. Der Thon wird jetzt meistens ohne vorheriges Lagern an der Luft direkt mit der Maschine zu Ziegeln verarbeitet. Vorhandene Sulfate können somit nicht ausgeschieden, sondern müssen in der Masse selbst unschädlich gemacht werden. Dies kann geschehen durch einen Zusatz von Barytverbindungen, wodurch die schon vorhandene als auch die beim Brennen gebildete Schwefelsäure in eine unlösliche Barytverbindung übergeführt wird. Um die Wirkungsweise dieses Gegenmittels zu studieren, führte ich mit dem auch vorher

verwendeten Versuchtsthon folgende Versuche im Grossen aus:

Es wurde zunächst schwarzer, frisch gegrabener Thon mit $^1/_3$ reinem Quarzsand auf der Maschine zu Ziegeln verarbeitet. Darauf wurden 2400 kg desselben Thones auf dem Boden ausgebreitet und mit 2 kg Chlorbarium und 2 kg kohlensaurem Baryt versetzt. Ersteres wurde in dem zum Anmachen nötigen Wasser gelöst, während letzteres in Pulverform übergestreut wurde. Das Ganze wurde mit 800 kg Quarzsand durchgeschaufelt und eben falls zu Ziegeln gepresst.

Schon während des Trockenprozesses, welcher für alle Ziegel unter gleichen Verhältnissen vor sich ging, konnte der Einfluss der Barytverbindungen beobachtet werden. Denn während bei den Ziegeln ohne Barytzusatz die gewohnten weissen Salzausscheidungen auftraten, war bei den barythaltigen Steinen keine Spur davon zu bemerken. Am deutlichsten zeigte sich die Wirkung an den gebrannten Steinen, indem erstere von einer mehr oder weniger starken grauweissen Schicht bedeckt waren, letztere hingegen eine schöne reinfarbige rote Oberfläche besassen.

Ein gleich günstiges Resultat erhielt ich bei einem weiteren Versuch, bei welchem ausschliesslich Chlorbarium als Zusatzmittel verwendet wurde. 4800 kg Thon wurden mit 1600 kg Quarzsand und 15 kg Chlorbarium ($BaCl_2 + 2H_2O$) gemischt. Auf 100 g Thon kamen somit 0,3 g $BaCl_2 + 2H_2O$, welche 0,1 g SO_3 zu binden vermögen. Letztere Schwefelsäuremenge ist durchschnittlich in dem hier angewendeten der Thonschicht I entnommenen Thon vorhanden, wie aus vorher angeführten Analysen hervorgeht, und diese ist es, welche beim Trocknen und Brennen jene weissen Anflüge veranlasst. Um nun auch die beim Brande entstehenden Sulfate unschädlich zu machen, müsste der Barytzusatz um das 3- bis 4fache vermehrt werden. Doch dürfte es sich empfehlen, zu dem letzteren Zweck kohlensauren Baryt anzuwenden und nur so viel Chlorbarium zuzusetzen, als der im Rohthon enthaltenen Schwefelsäure entspricht, da andernfalls das lösliche Chlorbarium vor dem Brennen an die Oberfläche der Steine treten und somit eine Verfärbung derselben hervorrufen könnte.

Die Verhütung eines Sulfatgehaltes der Backsteine kann vielleicht ferner durch zeitweise Anwendung einer

reducierenden Ofenatmosphäre erreicht werden, indem dadurch die Schwefelsäure zu Schwefligsäure reduciert und ausgetrieben wird, wie ein Versuch von Seger gezeigt hat. Der Grad der durch das Brennen erzielten Sinterung ist ausserdem von grossem Einfluss auf das Entstehen und Verschwinden von Ausschlägen an Backsteinen. Auf ungaren Steinen treten Auswitterungen länger und stärker auf, als an hartgebrannten Ziegeln, weil erstere infolge der leichteren Aufnahme und Abgabe des Wassers den Austritt der Salze begünstigen.

Zum Schluss führe ich die Untersuchungsresultate zweier Auswitterungen an, welche als Beispiel dafür dienen mögen, dass nicht allein die Backsteine, sondern auch der zur Vermauerung dienende Mörtel die hauptsächlichste Ursache jener Erscheinung sein kann.

Die betreffenden Ausschläge wurden einer Brücke der Berlin-Hamburger Eisenbahn entnommen, welche ausschliesslich aus Ziegelmauerwerk besteht und in einem Bogen einen kleinen Fluss überspannt. An der Unterseite des Brückenbogens treten rein weisse sehr feste glasurartige Auswitterungen auf, welche das Mauerwerk stellenweise centimeterdick überziehen. Weisse Auswitterungen beobachtete ich ebenfalls am Profil dieser Brücke, welche sich jedoch im Uebrigen wesentlich von den ersteren unterschieden. Sie sind von lockerer Beschaffenheit und finden sich in geringerer Menge vor. Beide Arten von Auswitterungen habe ich untersucht und folgende Resultate erhalten:

1. Auswitterung von der Unterseite des Brückenbogens.

Dieselbe war in Wasser unlöslich, aber fast vollkommen löslich in Salzsäure. Qualitativ wurde das ausschliessliche Vorhandensein von kohlensaurem Kalk festgestellt.

a) Unlösliches:

5 g lufttrockene pulverisierte Substanz ergab in Salzsäure gelöst und filtriert einen Rückstand, welcher nach dem Glühen 0,020 g = 0,40% betrug.

b) Glühverlust:

1 g derselben Substanz ergab nach starkem Glühen im Platintiegel bis zu konstantem Gewicht 0,448 g Verlust = 44,8%;

Zur Kontrolle wurden 0,5 g Substanz ebenso behandelt, wobei sich 0,223 = 44,6% Glühverlust ergaben.

c) Kalk:

0,2355 g Substanz in Salzsäure gelöst, filtriert und mit Ammoniak und Ammoniumoxalat versetzt, ergab nach Glühen des Niederschlages bis zu konstantem Gewicht 0,1295 g = 54,99% CaO.

Da die Auswitterung keine alkalische Eigenschaft zeigte, muss der Kalk vollständig an Kohlensäure gebunden sein. Der gefundenen CaO Menge entsprechen 43,20% CO_2, welche vom Gesammt-Glühverlust abzuziehen ist; der Rest wurde als Wasser und organische Substanz angenommen.

Die Auswitterung besteht demnach aus:

Kalk (CaO)	54,99%	
Kohlensäure (CO_2)	43,20	44,7% Glühverl.
Wasser u. org. Substz.	1,50	
Unlösliches	0,40	
	100,09	

2. Auswitterung vom Profil der Brücke.

Die weisse Salzschicht war von Ziegelstückchen mechanisch nicht vollständig zu trennen. Sie löste sich jedoch sehr schnell in Wasser auf. Eine qualitative Prüfung der wässrigen Lösung ergab die Abwesenheit von Kalk und Magnesia; gefunden wurde Schwefelsäure, Kohlensäure und Alkali (Natrium).

a) Wasser:

5,910 g lufttrockene Substanz wurde bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Es ergab sich ein Verlust von 1,650 g = 27,92% Wasser.

b) Unlösliches:

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde mit Wasser gekocht, wobei sich das Salz sofort löste, während die Ziegelbrocken zurückblieben. Letztere wurden abfiltriert und bei 110° getrocknet. Es ergab sich 2,456 g = 41,56% Unlösliches.

c) Schwefelsäure:

Das vorher erhaltene Filtrat wurde bis zu 500 cbcm aufgefüllt und 100 cbcm hiervon mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt. Es ergaben sich 0,099 g $BaSO_4$ = 2,87% SO_3.

d) Alkali:

Von demselben Filtrat wurden 100 cbcm in einer Platinschale eingedampft, mit etwas Schwefelsäure versetzt, letztere abgeraucht und zum Schluss längere Zeit geglüht. Erhalten wurden 0,461 g Natriumsulfat = 39,00% Na_2SO_4.

Da nun aber nur 2,87% Schwefelsäure in der Auswitterung vorhanden ist, welcher 5,103% Na_2SO_4 entspricht, so ist der Rest, 33,897% Na_2SO_4, in Na_2CO_3 umzurechnen, da ausser der Schwefelsäure nur noch Kohlensäure vorhanden ist und die Auswitterung keine alkalische Eigenschaft besitzt. 33,897% Na_2SO_4 entspricht 25,30% Na_2CO_3.

Die Zusammensetzung der untersuchten Probe ist also folgende:

Kohlensaures Natron	25,30%
Schwefelsaures Natron	5,10%
Wasser	27,92%
Unlösliches (Ziegelbrocken) . . .	41,56%
	99,88

Das ausgewitterte Salz besteht demnach aus

Einfach kohlens. Natron	43,38%
Schwefelsaurem Natron	8,75%
Wasser	47,87%
	100,00

Im krystallisierten Zustande müssten 43,38 Teile Na_2CO_3 und 8,75 Teile Na_2SO_4 zusammen 85 Teile Wasser enthalten. Die Salze sind also augenscheinlich teilweise verwittert, wofür auch die mehlige Beschaffenheit derselben spricht.

Eigentümlich ist das Vorkommen dieser beiden vollständig verschieden zusammengesetzten Auswitterungen an ein und demselben Bauwerk. Ich erkläre mir dies auf folgende Weise. Ueber der Brücke wird in der sie überdeckenden Erdschicht sich Feuchtigkeit ansammeln. Diese sickert allmählich nach unten und durchdringt das massive Mauerwerk. In letzterem finden sich wahrscheinlich noch freier Aetzkalk und ferner lösliche Alkalien vor. Diese Bestandteile werden ausgelaugt und an die Unterseite des Brückengewölbes geführt. Hier bleibt der Kalk, durch Kohlensäure-Aufnahme unlöslich geworden, zurück, während die Alkalien durch das fortwährend nachdringende Wasser fortgeschwemmt werden. Daher das Fehlen der letzteren in der zuerst untersuchten Auswitterung.

In andrer Weise ist die Entstehung der Auswitterung am Profil der Brücke zu denken. Hier wird das Mauerwerk direkt von den atmosphärischen Niederschlägen getroffen. Die Feuchtigkeit wird nur bis zu einer gewissen Tiefe von der Mauer aufgesogen werden und hierbei auf keinen freien Aetzkalk stossen. Infolgedessen

werden bei trockener Witterung mit dem wieder an die Oberfläche gelangenden Wasser nur Alkalisalze austreten und die charakteristischen lockeren Ausblühungen bilden.

In der Einleitung wurde die zerstörende Wirkung des Glaubersalzes hervorgehoben. Dieses findet sich, wie aus der Analyse hervorgeht, in nicht unbeträchtlicher Menge in der zuletzt untersuchten Auswitterung vor. Eine ähnliche Wirkung wird dem kohlensauren Natron, dem Hauptbestandteil derselben Ausblühung, zuzuschreiben sein; denn die mit dem Ausschlag behafteten Steine zeigen deutliche Spuren der Verwitterung und haben stellenweise durch neue Ziegel ersetzt werden müssen. An der Unterseite des Brückenbogens konnte ich eine derartige Zerstörung nicht beobachten; der sehr feste Kalk-Ausschlag überzieht vielmehr die Aussenflächen der Ziegel gewissermassen mit einer schützenden Schicht.

Ziegelei b. Bergedorf b. Hamburg.

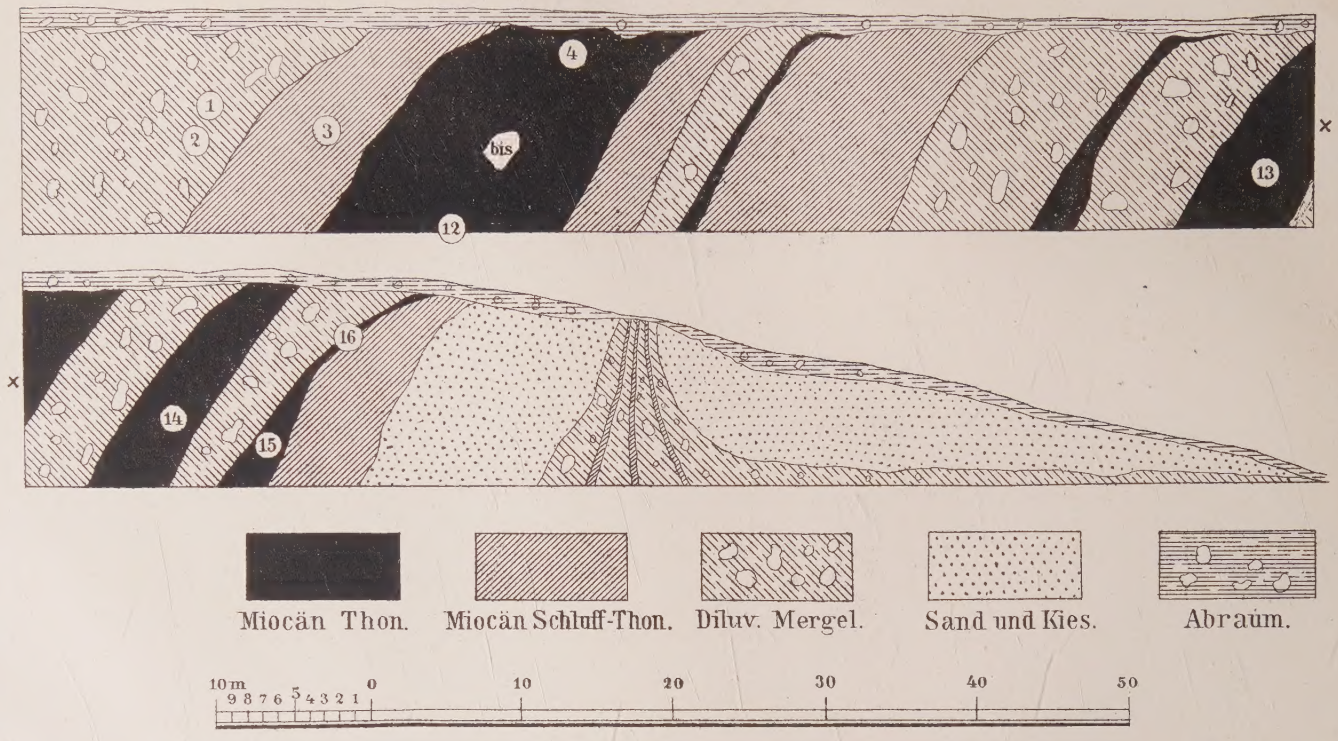
H. Günther.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Hofrat Professor Dr. Bunte im chemisch-technischen Institut an der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt. Einige Ergänzungen, besonders mineralogisch-geologischer Art, nahm ich unter Aufsicht von Herrn Professor Dr. Geinitz im mineralogisch-geologischen Institut der Universität Rostock vor.

Gerne benutze ich die Gelegenheit, um meinen hochverehrten Lehrern auch an dieser Stelle für das mir stets in reichem Masse zu Teil gewordene Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

H. Günther.

Profil des Lohbrügger Thonlagers

in der Richtung von S.O. nach N.W.